MINISTERUL EDUCAŢIEI ŞI ÎNVĂŢĂMÂNTULUI
Dr. Ing. Margareta TOMESCU
Dr. Ing. Maria CONSTANTINESCU

CHIMIE ŞI COROZIUNE PENTRU SUBINGINERI

PREFAŢĂ

În condiţiile dezvoltării impetuoase a economiei naţionale, aplicarea şi desfăşurarea în bune condiţii a proceselor tehnologice ridică probleme importante şi complexe privind realizarea de utilaje cu parametri înalţi de lucru şi cu durată mare de funcţionare.

Determinarea caracteristicilor de funcţionare optimă a aparaturii impune cunoaşterea temeinică a proprietăţilor diferitelor materiale metalice şi nemetalice, comportarea lor în condiţii de exploatare.

Lucrarea prezentă urmăreşte să *furnizeze viitorilor specialişti – ingineri şi subingineri – cu profil mecanic, noţiunile de bază ale chimiei şi coroziunii, necesare proiectării, executării şi exploatării utilajelor tehnologice*.

Într-un volum restrâns, condiţionat de numărul de ore afectat de programa analitică cursului predat studenţilor Facultăţii de mecanică subingineri, secţia de „Utilaj Chimic" se expun *noţiuni de: legături chimice, termodinamică chimică, cinetică şi electrochimie*. De asemenea, se prezintă *probleme de coroziune ale instalaţiilor metalice care lucrează în medii cu diferite grade de agresivitate, în condiţiile solicitărilor mecanice şi termice – principalele metode moderne de protecţie anticorosivă şi procedeele chimice şi electrochimice de prelucrare a metalelor*.

Lucrarea conţine multe *date cu caracter aplicativ*, se prezintă *tehnologii noi, la nivelul performanţelor tehnicii mondiale* actuale precum şi *o serie de recomandări privind gama largă, diversificată de materiale*, în special *nemetalice* (polimeri, elastomeri, materiale peliculogene, adezivi) *utilizate la construirea utilajelor industriale*. Se

discută *criteriile tehnice şi economice care stau la baza alegerii materialelor se construcţie şi lubrifianţilor*. Din aceste considerente lucrarea poate fi utilă şi specialiştilor din industrie.

Având în vedere că într-un spaţiu restrâns sunt abordate domenii diferite, considerăm lucrarea susceptibilă de îmbunătăţiri. Sugestiile colegilor şi specialiştilor din industrie vor fi binevenite şi vor fi incluse într-o nouă ediţie.

AUTORII

CUPRINS

j. Reacţii chimice
1.1. Legătura chimică 9
1.1.1. Legătura ionică 10
1.1.2. Legătura covalenţă 11
1.1.3. Legătura coordinativă 12
1.1.4. Legătura metalică 12
1.1.5. Forţe van der Waals 13
1.1.6. Legătura de hidrogen 14
1.2. Termodinamica chimică şi termochimia 15
1.2.1. Noţiuni de termodinamică 15
1.2.2. Noţiuni de termochimie 20
1.3. Cinetica chimică 24
1.3.1. Viteza de reacţie şi dependenţa ei de concentraţia reactanţilor… 24
1.3.2. Ecuaţii de viteză pentru reacţii de ordin simplu 27
1.3.3. Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie. Energia de activare 30
1.3.4. Influenţa catalizatorului, presiunii şi solventului asupra vitezei de reacţie 33
1.3.5. Factorii specifici care acţionează în sisteme eterogene 34
1.4. Tipuri de reacţii chimice 35
1.4.1. Reacţii catalitice în sistem omogen şi eterogen 35
1.4.2. Reacţii fotochimice şi fotosensibilizate 39
1.4.3. Reacţii înlănţuite 41
1.5. Echilibrul chimic 46

1.5.1. Legea acţiunii maselor 46
1.5.2. Deplasarea echilibrului chimic 49
1.6. Noţiuni generale de electrochimie 51
1.6.1. Conductoare electrice 51
1.6.2. Disocierea electrolitică 52
1.6.3. Conductibilitatea electroliţilor 54
1.6.4. Efectele curentului electric în electroliţi 57
1.6.5. Electrod. Potenţial de electrod 61
1.6.6. Pile electrice 65
1.6.7. Polarizarea 70
2. Coroziunea metalelor şi aliajelor 74
2.1. Importanţa economică a coroziunii 74
2.2. Clasificarea proceselor de coroziune 75
2.3. Indici de apreciere a coroziunii. 78
2.4. Coroziunea chimică 80
2.4.1. Caracteristicile peliculelor de coroziune… 80
2.4.2. Termodinamica coroziunii chimice 81
2.4.3. Cinetica coroziunii chimice 82
2.4.4. Factorii care influenţează coroziunea chimică… 83
2.4.5. Coroziunea metalelor în gazele industriale 85
2.5. Coroziunea electrochimică. *… 87
2.5.1. Aspectele particulare şi teoriile coroziunii electrochimice… 87
2.5.2 Termodinamica coroziunii electrochimice… 91
2.5.3. Cinetica coroziunii electrochimice. 96
2.5.4 Pasivarea metalelor… 100
2.5.5. Factorii care influenţează coroziunea electrochimică. 103
2.5.6.
— Procese de coroziune în condiţii specifice… 108
3. Metode de protecţie anticorozivă. 119
3.1. Alegerea materialului de construcţie 120
3.1.1. Criterii de selecţionare 120
3.1.2. Mărirea rezistenţei la coroziune prin prelucrare termică şi mecanică 122
3.2. Alegerea tipului de construcţie şi a condiţiilor optime de

exploatare 123
3.2.1. Indicaţii privind asamblarea utilajului 123
3.2.2. Alegerea condiţiilor optime de exploatare… 125
*3.3. Aplicarea straturilor protectoare anticorosive şi refractare… 127
3.3.1. Tratamente preliminare de pregătire a suprafeţelor în scopul protecţiei anticorosive – … 127
3.3.2. Acoperiri metalice 130
3.3.3. Acoperiri nemetalice de natură anorganică *… 143
3.3.4. Acoperiri organice 149
3.4. Tratarea mediului coroziv 161
3.4.1 îndepărtarea agentului agresiv 162
3.4.2. Reglarea pH-ului soluţiei 163
3.4.3. Utilizarea inhibitorilor de coroziune 164
3.5. Protecţii electrochimice 170
3.5.1. Protecţia catodică cu sursă exterioară de curent 171
3.5.2. Protecţia catodică cu anozi protectori 174
3.5.3. Protecţia anodică 177
3.6. Protecţii combinate 179
4. Materiale de construcţie pentru utilaje industriale 181
4.1. Consideraţii generale 181
4.2. Materiale metalice 181
4.2.1. Materiale metalice feroase 181
4.2.2. Materiale metalice neferoase 186
4.3. Materiale anorganice 189
4.3.1. Materiale naturale (roci) 189
4.3.2. Materiale antiacide şi refractare obţinute prin topirea rocilor… 190
4.3.3. Materiale ceramice 191
4.3.4. Lianţi pe bază de silicaţi 193
4.3.5. Materiale ceramo-metalice 194
4.4. Materiale organice bituminoase 195
4.5. Materiale organice macromoleculare 196
4.5.1. Consideraţii generale 196
4.5.2. Obţinerea compuşilor macromoleculari 198

4.5.3. Caracteristici structurale ale compuşilor macromoleculari… 203
4.5.4. Proprietăţi termice 206
4.5.5. Particularităţile stărilor fizice ale polimerilor 211
4.5.6. Factorii care influenţează proprietăţile mecanice 215
4.5.7. Proprietăţi electrice şi antistatice 219
4.5.8. Proprietăţi chimice 222
4.5.9. Degradarea polimerilor 226
4.6. Aplicaţiile materialelor organice în construcţia utilajului chimic… 232
4.6.1. Materiale peliculogene 232
4.6.2. Aplicaţiile materialelor plastice la confecţionarea utilajelor… 234
4.6.3. Cauciuc natural şi sintetic 236
4.6.4. Compoziţii adezive 242
5. Lubrifianţi 249
5.1. Noţiuni generale despre frecare şi ungere 249
5.2. Fabricarea uleiurilor lubrifiante 251
5.3. Proprietăţi fizico-chimice şi de exploatare ale lubrifianţilor lichizi.
Aditivi 253
5.3.1. Proprietăţi lubrifiante şi de curgere 254
5.3.2. Stabilitatea la oxidare a uleiurilor minerale 261
5.3.3. Caracteristici legate de puritate. Efect coroziv 265
5.3.4. Proprietăţi tensioactive 266
5.3.5. Caracteristici fizico-chimice generale 268
5.4. Uleiuri sintetice 269
ANEXE 273
BIBLIOGRAFIE 282
1.
1. REACŢII CHIMICE
1.1. Legătura chimică
Reacţiile chimice sunt procese de desfacere şi refacere a legăturilor chimice. Deci pentru studierea complexă a unei reacţii chimice şi stabilirea mecanismului de reacţie este necesar să se

cunoască natura legăturilor care se stabilesc între elementele substanţelor care se combină.

Cercetările efectuate până în prezent au demonstrat că proprietăţile substanţelor şi caracterul reacţiilor chimice pot fi explicate satisfăcător prin trei tipuri de *legături chimice fundamentale*: *electrovalenţa* sau *legătura ionică*, *covalenţa* sau *legătura covalentă* şi *legătura metalică*. Dintre acestea numai covalenţa este o legătură chimică propriu-zisă. Atomii legaţi prin covalenţe sunt situaţi în poziţii relativ fixe unii faţă de alţii şi formează molecule cu structuri bine definite. Legăturile ionice se realizează prin forţe de atracţie electrostatică între ioni cu sarcini de semn contrar, care îşi menţin o anumită independenţă de mişcare.

Alături de forţele de legătură principală, între edificiile moleculare se manifestă diferite interacţiuni ca de exemplu *forţele* van der Waals şi legăturile de hidrogen.

Deşi mult mai slabe decât tipurile de legături chimice fundamentale (tabelul 1.1), *interacţiunile intermoleculare determină în mare măsură proprietăţile fizico-chimice ale combinaţiilor chimice*.

Legăturile chimice au fost *interpretate calitativ prin teoria electronică* şi *cantitativ prin teoria mecanic-cuantică*.

Teoria electronică explică transformările chimice ale substanţelor prin redistribuirea electronilor de valenţă între moleculele sau ionii care participă la reacţie. Prin combinare chimică, atomii elementelor tind să-şi modifice stratul exterior de electroni, astfel încât să realizeze configuraţia cea mai stabilă, de dublet sau de octet, al gazului rar cel mai apropiat din sistemul periodic.

Redistribuirea electronilor de valenţă din atomii care se combină se realizează prin transfer de electroni, cu formare de electrovalenţe şi prin modificări de covalenţe, deci cu participarea perechilor de electroni puşi în comun.

1.1.1. Legătura ionică

Legătura ionică se realizează prin transferul unuia sau mai multor electroni de valenţă de la un atom care cedează uşor electroni, la un atom care acceptă uşor electroni. De exemplu în reacţiile:

N'a+ – CI: → Na + = C1:

Ca: + 2 – Ci: → Ca2 + 2 ar atât sodiul cât şi calciul cedează electroni, trecând în ioni pozitivi, cu configuraţia electronică a gazului rar învecinat (ISTE, Ar). Clorul acceptă un electron, completând configuraţia electronică a gazului rar mai apropiat (Ar) trecând în ion negativ. În ecuaţiile de mai sus simbolurile elementelor redau nucleele şi învelişurile interne de electroni, iar punctele, electronii de valenţă.

Între ionii cu sarcini de semn opus acţionează forţe electrostatice puternice, definite de următoarea relaţie:

$F = - 2 - (1.1)$

d2

În care *ex* şi *e2* sunt sarcinile ionilor, iar *d* distanţa dintre nuclee.

Formarea legăturii ionice este determinată de mărimea şi sarcinile ionilor şi de electronegativitatea elementelor care se combină.

În definiţia lui P au 1 în g, *electronegativitatea* este capacitatea unui atom de a atrage electronii către el, formând un ion negativ.

În anexa *2* se prezintă electronegativităţile elementelor din grupele principale ale sistemului periodic. Electrovalenţa se slabi lo leşte între elemente cu electronegativităţi foarte diferite. În general, elementele din primele două grupe ale sistemului periodic formează cu uşurinţă legături ionice cu elementele din ultimele două grupe din sistem.

1.1.2. Legătura covalentă

Legătura covalentă este considerată de teoria electronică, ca fiind *formată din perechi de electroni cu spini antiparaleli*, *care gravitează în câmpul a două nuclee*, stabilind o configuraţie moleculară.

Legătura covalentă *se realizează prin punerea în comun a doi electroni*, *câte unul de la fiecare atom*. Se admite că legăturile duble şi triple sunt formate din două şi respectiv trei perechi de electroni participanţi:

H H

H: H H: C: C: H H: C: C: H H: C... C: H H H H H

Molecula de Molecula de Molecula de Molecula de hidrogen etan etenă acetilenă

Se observă că fiecare din atomii participanţi la covalenţă are configuraţia electronică de dublet sau octet.

Formarea legăturii covalente are loc schematic astfel:

H+ – H → H: H: C1+ – CI: →: C1: Ol:

Perechea de electroni participantă la covalenţă aparţine ambilor atomi, creând configuraţia moleculară!

Perechea de electroni a legăturii covalente poate fi repartizată între cele două nuclee uniform sau asimetrie. În primul caz, de exemplu la molecula de hidrogen sau la molecula de clor se realizează *covalenţa nepolară*. În cel de-al doilea caz, de exemplu în molecula de acid clorhidric se stabileşte o *legătură covalentă polară*. Perechea de electroni a covalenţei este deplasată spre atomul mai electronegativ, în exemplul ales spre clor, care capătă o sarcină electrică negativă fracţionară. Atomul de hidrogen obţine o sarcină electrică pozitivă fracţionară. Valoarea acestor sarcini este mult mai mică decât sarcinile ionice întregi.

Legăturile covalente polare se reprezintă schematic fie prin notarea semnului sarcinilor parţiale ale atomilor care se combină, fie

8 + S→

prin semnul vectorial H – CI sau H – EI.

Legătura covalentă se stabileşte preferenţial între elementele cu caracter electrochimie apropiat.

1.1.3. Legătura coordinativă

La formarea covalenţelor este posibil ca perechea de electroni participanţi să provină de la un singur atom. O asemenea *legătură* se numeşte *coordinativă* şi *se stabileşte între un atom donor care conţine o pereche de electroni neparticipanţi la covalenţă şi un atom acceptor cu deficit de electroni*.

Un exemplu tipic de legătură coordinativă se întâlneşte la compusul complex format din amoniac şi trifluorura de bor, BF3:

H F H F

H: N: + B: F H: N: B: F, H_3N BF3

H F H F

Între atomii de azot şi de bor se stabileşte o nouă covalenţă, coordinativă, realizată prin donarea perechii de electroni neparticipanţi de la azot, borului, care are octetul incomplet. Schematic, legătura coordinativă se reprezintă printr-o săgeată care porneşte de la atomul donor spre cel acceptor.

Legătura coordinativă, care reprezintă un *caz particular al legăturii covalente* se întâlneşte în special *în structura combinaţiilor complexe*.

1.1.4. Legătura metalică

Teoriile care explică *legătura metalică* consideră ca proprietăţile caracteristice stării metalice: *conductibilitatea electrică şi termică ridicată*, *opacitatea*, *luciul metalic*, *ductibilitatea şi maleabilitatea sunt determinate de prezenţa electronilor mobili care circulă cu uşurinţă prin reţeaua metalică*.

Relaţia (1.20) arată că *în condiţii izobare căldura schimbată de sistem Qp serveşte numai la creşterea entalpiei*.

$$Q_p = Q_v + \Delta n R T,$$

Pentru sistemele chimice care conţin gaze, cu comportare ideală s-a stabilit o relaţie de legătură între căldura de reacţie la volum constant şi căldura de reacţie la presiune constantă:

(1.21)

În care: An, reprezintă variaţia numărului de moli; *T*-temperatura termodinamică şi *B* – constanta universală a gazelor.

Valoarea numerică a căldurii de reacţie depinde de starea de agregare a substanţelor participante la reacţie. Starea de agregare se indică prin folosirea simbolurilor: (*g*) pentru gaze, (*l*) pentru lichide, (*s*) pentru solide, (*aq*) pentru soluţii apoase.

De exemplu, pentru formarea apei în stare de vapori din elemente, în condiţiile standard, entalpia de reacţie este:

H_2 (sr) + l/202 (jf) = H_2O (gr), AH° = – 57, 80 kcal/mol, (1.22)

Iar pentru formarea apei lichide în aceleaşi condiţii:

H_2 (*g*) + l/202 (<7) = HaO (î), AH° = – 68, 32 kcal/mol. (1.23)

Valoarea efectelor termice se poate determina experimental

prin metode calorimetrice şi se poate stabili prin calcul, aplicând legile termochimiei: *legea* Lavoisier-Laplace, *legea* lui Hess şi *legea* lui Kirchhoff.

Legea Lavoisier-Laplace precizează că *efectul termic al reacţiei de formare a unei substanţe din elemente este egal şi de semn contrar cu efectul termic al reacţiei de descompunere a aceleiaşi substanţe în elemente*.

Legea lui Hess, denumită *legea aditivităţii căldurilor de reacţie* precizează că *într-un proces chimic, căldura de reacţie este aceeaşi indiferent de drumul parcurs de sistem în evoluţia sa şi depinde numai de starea iniţială şi finală*.

Un exemplu clasic este arderea completă a carbonului care poate decurge într-o singură etapă:

C (s) – O_2 (*g*) = CO_2 (g), Aff° = – 94 kcal/mol, (1.24)

C (s) + *lJ202* (*g*) = *CO* (*g*), AH? = – 26, 4 kcal/mol.

CO (fif) + l/202 (gr) = CO_2 (*g*), SE°*2* = – 67, 6 kcal/mol.

Se observa că indiferent dacă reacţia decurge direct sau prin etape intermediare, efectul termic al reacţiei este acelaşi:

AH = *AHX* + A *Hz*.

Efectele termice de reacţie pot fi calculate prin relaţii de bilanţ termic bazate pe căldurile de formare a elementelor, în starea standard:

AH = E (AH°*f*) *F* – E (AHŞ) m (1.25)

sau bazate pe căldurile de ardere în stare standard:

AH – (A H") p – S (AHE) n. (1.26)

S-a notat cu *AH*°, căldura de formare izobară în stare standard şi cu A *HI*, căldura de ardere izobară în stare standard a substanţelor reactante (*B*) şi a produselor de reacţie (*P*).

Cu ajutorul acestor relaţii se pot calcula efectele termice, în special căldurile de formare din elemente ale unor combinaţii chimice inaccesibile măsurătorilor experimentale. Fie de exemplu formarea metanului din elemente, conform ecuaţiei chimice:

C (o + $2H_2$ (s-o = *AH*, (1.27)

Cunoscând căldurile de ardere experimentale ale substanţelor participante la reacţie:

C (*s*) – O_2 (*g*) = CO_2 (*g*), *AH*\ = – 94, 052 kcal/mol, (1.28)

H_2 (*g*) + l/202 (fir) = H_2O (Z), AH°*2* = – 68, 317 kcal/mol, (1.29)

— \-*202* (*g*) – CO_2 (</) –) – 2H_2O (Z), AZZE = – 212, 798 kcal/mol, (1.30)

folosind relaţia (1.26) se obţine căldura de formare din elemente *AHF* a metanului:

AH, = (– 94, 052 – 2.68, 317) – (212, 798) = – 17, 888 kcal/mol. (1.31)

Invers, folosind căldurile de formare ale substanţelor care figurează în tabelele termochimice internaţionale, se pot calcula căldurile de reacţie pentru diferite reacţii chimice, indiferent dacă ele sunt sau nu realizabile chimic.

Legea lui Kirchhoff *exprimă variaţia entalpiei de reacţie în funcţie de temperatură* prin următoarea relaţie:

AH = *AHTI* – AHTL = *C* AC poi*, (1.32)

În care:

ACP = S (»,<?.) – (*ntip*) *B*. (1.33)

*

Relaţia (1.32) arată că se poate calcula entalpia de reacţie la orice temperatură T_2, dacă se cunoaşte valoarea ei la o temperatură *T1* dată şi capacităţile calorice molare la presiune constantă, *Gv* ale produşilor de reacţie şi ale reactanţilor. S-a notat cu w* numărul de moli ai fiecărei substanţe participante la reacţie.

Capacitatea calorică molară reprezintă *cantitatea de căldură absorbită sau degajată de o substanţă când temperatura variază cu un grad*.

În funcţie de condiţiile de reacţie se face distincţie între capacitatea, calorică la presiune constantă *Cp* şi la volum constant *Cv*.

Dacă Alv este practic constantă în intervalul de temperatură dat, atunci prin integrare se obţine:

AHN = AHri + Alp (T_2 – Ti). (1.34)

Dacă Alp variază cu temperatura atunci se aplică relaţii empirice de tipul:

Cp = *a* + *bi*, (1.35)

pentru intervale înguste de temperatură.

$Cp = a + bi + ci^* + dT3$, (1.36)

pentru intervale largi de temperatură.

În relaţiile de mai sus, constantele *a*, *b*, *e*, ci sunt caracteristice pentru fiecare combinaţie chimică. Exactitatea relaţiilor de calcul a capacităţilor calorice creşte cu numărul termenilor polinomiali.

Dacă se cunosc capacităţile calorice molare ale substanţelor participante în vecinătatea lui zero Kelvin, atunci relaţia (1.32) se poate scrie sub forma:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT,$$

(1.37)

unde, AH0 este căldura de reacţie izobară la zero absolut. Aceste valori au fost calculate pentru un mare număr de substanţe chimice şi figurează în tabele termochimice internaţionale.

1.3. Cinetica chimică

1.3.1. Viteza de reacţie şi dependenţa ei de concentraţia reactanţilor

Deoarece termodinamica chimică ia în considerare numai starea» iniţială şi finală a sistemelor, studiul complex al reacţiilor chimice necesită folosirea combinată a metodelor de investigare termodinamică şi cinetică.

Cinetica studiază legile de desfăşurare în timp a reacţiilor chimice, precizează etapele intermediare ale transformărilor chimice şi furnizează informaţii referitoare la mecanismul de reacţie. Modelarea cinetică a proceselor chimice se valorifică direct în conducerea şi optimizarea proceselor tehnologice şi în dimensionarea reactoarelor.

Aplicarea metodelor cinetice la studiul reacţiilor chimice necesită cunoaşterea noţiunilor cinetice fundamentale.

Viteza de reacţie, *vr reprezintă numărul de moli nt dintr-un component i din sistem*, *conţinuţi în unitatea de volum*, *V care reacţionează în unitatea de timp*. Viteza este notată cu semnul minus dacă se măsoară viteza de consum a unui reactant şi cu semnul plus, dacă se măsoară viteza de formare a unui produs de reacţie. Deci:

$$v_r = \pm \frac{dn_i}{Vdt}$$

(1.38)

Dacă sistemul chimic îşi menţine volumul constant, atunci raportul *Ut*/*V* se poate înlocui cu concentraţia molară *Ct* a substanţei şi în acest caz expresia vitezei este:

$$v_r = \pm \frac{dC}{dt}$$

(1.39)

Conversia sau gradul de conversie este o mărime des folosită în chimie pentru a *exprima avansarea relativă a unei reacţii chimice*. Conversia se defineşte pentru reactantul care în cursul reacţiei se transformă total.

Conversia molară a se exprimă prin relaţia:

$$\alpha = \frac{n_1}{n_{0,1}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{N_1}{n_{0,1}}\right) \cdot 100,$$

(1.40)

În care: *noţi* este numărul iniţial de moli reactant; *Nt* – numărul de moli de reactant netransformat la timpul *t*, iar % – numărul de moli de reactant transformat, definit de bilanţul de materiale *ni „noA* – Eaportul *Ntin0J* reprezintă fracţia netransformată din componenta consumată complet în reacţie.

Influenţa concentraţiei asupra vitezei de reacţie. Experienţa arată că viteza reacţiilor chimice depinde de numeroşi factori, printre care se numără *concentraţia* substanţelor reactante.

Pentru o reacţie chimică generală de forma:

ViAj – (v2A2 v4A (= VJAJ v2A2 – (vt Al, (1.41)

viteza de reacţie este descrisă de relaţia:

$$v_r = -\frac{dC_{A_i}}{dt} = kC_{A_1}^{a_1} C_{A_2}^{a_2} \dots C_{A_i}^{a_i}.$$

(1.42)

Exponentul *a* (din relaţia (1.42) reprezintă *ordinul parţial de reacţie* faţă de substanţa A, Suma ordinelor parţiale este *ordinul total de reacţie*, *a*:

a = *at*.

Ordinul de reacţie parţial *ai* nu coincide întotdeauna cu coeficientul stoechiometric v4 (luat în valoare absolută).

Ordinul total de reacţie poate lua valori întregi şi fracţionare „pozitive şi negative, care informează despre complexitatea sau

simplitatea mecanismului de reacţie.

Moleculari lalea reacţiei, adică *numărul total de molecule*, *atomi sau ioni care se ciocnesc simultan şi reacţionează* este precizat de suma coeficienţilor stoechiometriei din ecuaţia chimică. De exemplu, în reacţia de sinteză a amoniacului, care decurge conform ecuaţiei chimice:

N'a + $3H_2$ = 2 NJT:! il. H)

molecularitatea este 4.

Molecularitatea nu corespunde întotdeauna cu ordinul de reacţie. De exemplu, reacţia de hidroliză a zaharozei în soluţie apoasă, acidă, care are loc conform ecuaţiei chimice:

C12$H_2$20 u + HaO = C6H1206 + C6H120 e (1.45)

Zaharoză Glucoză Fructoză are molecularitatea 2. Cinetica reacţiei este însă de ordinul 1, deoarece concentraţia solventului, apa, care participă la reacţie fiind foarte mare, practic nu variază. Reacţia este deci aparent unimoleculară sau pseudounimoleculară.

Reacţia de reducere a XO de către hidrogen:

2 NO + $2H_2$ = 2H_2O + îf2 (1.46)

este de ordinul 3. Molecularitatea reacţiei este 4. Pentru a explica această neconcordanţă s-a stabilit că reacţia este rezultatul unei succesiuni de reacţii elementare:

2 NO r-ŢI. N_2 i H_2O2 (1.47)

H_2O2 + H_2 = 2 HaO (1.48)

Reacţia (1.47) este lentă, deci va determina viteza de reacţie. Molecularitatea ei este 3. Deci, termenii unimoleculari, bimoleculari etc. au sens numai pentru reacţiile elementare.

În cinetica chimică reacţiile se clasifică după ordinul total, în reacţii de ordinul: *1*; *2*; *3*; *0,5*; *1, 5* etc., iar *după molecularitate* în reacţii: mono –, bi- şi trimoleculare. Reacţiile elementare de ordinul 3 sunt foarte rare. Un exemplu de asemenea reacţii constituie ciocnirea trimoleculară la recombinarea atomilor şi radicalilor liberi. Reacţiile oxidului de azot, ISTO cu oxigenul sau cu halogenii decurg, de asemenea, prin ciocniri trimoleculare conform ecuaţiilor chimice:

zâfO + 02 = 2N02 (1.49)

zâfO + Cl2 = zâfOCL (1.50)

Constanta de viteză sau *viteza specifică k* din ecuaţia vitezei de reacţie (1.42) este *viteza reacţiei la concentraţiile reactanţilor egale cu unitatea*. Pentru concentraţia substanţelor exprimată în mol/l, constanta de viteză se exprimă în unităţi diferite, în funcţie de ordinul total de reacţie conform tabelului (1.3).

TABELUL 1.3

Dimensiunile constantei de viteză în funcţie de ordinul total de reacţie

Ordin de reacţie	0	1 !	2	3
k	mollls1	să-l	mol ” 1 1 s1	mol-2 12 s 1

1.3.2. Ecuaţii de viteză pentru reacţii de ordin simplu

Pentru reacţia de ordinul 1 reprezentată simplificat prin ecuaţia chimică:

A I (1.51)

În care P corespunde la unul sau mai mulţi produşi de reacţie, viteza se exprimă prin relaţia:

r

= (1.52)

d *t*

Prin integrare între limitele care corespund momentului iniţial (*t* = 0,*CA* = Ci) şi final (*t*, *CA* = *CA*) şi aranjarea termenilor se obţine ecuaţia exponenţială.

CA = *G**e-kt*. (1.53)

Prin logaritmare se obţine ecuaţia (1.54) care descrie o dreaptă cu panta *Ic*:

InlA = În Ci – *ki*. (1.54)

Ecuaţia (1.54) poate fi aplicată pentru determinarea constantei de viteză din măsurătorile de concentraţie ale unei substanţe reactante:

] fe = i-ln (1.55)

t CA

O mărime importantă în cinetică este *timpul de înjumătăţire*, *t0*

5, care reprezintă *timpul de reacţie în care concentraţia* reactantului *se reduce la jumătate*. Introducând *CA = C\j2* în ecuaţia (1.55) se obţine:

În 2 0,693

<Oi5 = – = – (1.56)

Reacţiile de ordinul 2 se desfăşoară după una din ecuaţiile:

2 A-*P (1.57)

A + B – P (1.58)

Pentru reacţiile de ordinul 2 care pot fi reprezentate schematic prin ecuaţia (1.57) viteza de reacţie este descrisă de relaţia:

= ftc. (159>

d *t*

Prin integrare se obţine:

1 1

= *ki*. (1.60) *CI*

Prin reprezentarea grafică a ecuaţiei (1.60) se obţine o dreaptă cu panta egală cu *k* şi cu ordonata la origine egală cu 1 /C".

Din expresia (1.60) se observă că timpul de înjumătăţire este invers proporţional cu concentraţia iniţială a reactantului:

c-ST (1 61)

Reacţiile de ordinul 3 se desfăşoară după una din schemele de reacţie:

3 A → P (1.62)

2 A + B → P (1.63)

A + B + C→P (1.64)

Pentru reacţiile care pot fi reprezentate schematic de ecuaţia (1.62) viteza de reacţie este descrisă de relaţia:

d°A *kdi*. (1.65)

d *t*

Prin integrare se obţine:

(1.66)

2 Ui (Ci) */

Prin reprezentarea grafică a ecuaţiei (1.51) se obţine o dreaptă cu panta egală cu 2 fe şi a căreia ordonată la origine este 1/ (Ce) 2. Pentru timpul de înjumătăţire se obţine relaţia:

I (1.67)

2 *k* (Ci) 2

În figurile 1.2 s-au prezentat curbele cinetice pentru reacţiile de ordinul *1* şi *2*.

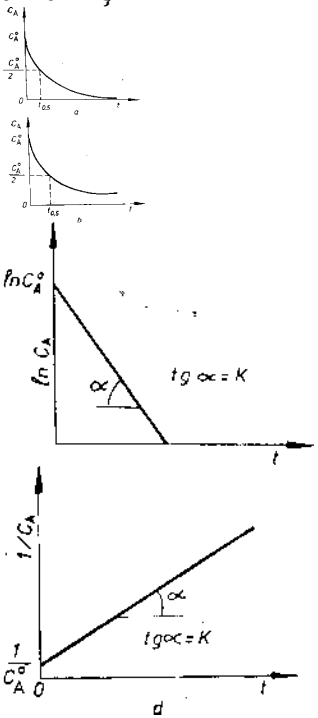


Fig. 1.2. Curbele cinetice pentru reacţiile de ordinul 1 şi 2: *c*-dependenţa concentraţiei de timp pentru reacţia de ordinul 1; b-dependenţa concentraţiei de timp pentru reacţia de ordinul 2; c-reprezentarea grafică a ecuaţiei cinetice de ordinul 1; d - reprezentarea grafică a ecuaţiei cinetice de ordinul 2.

1.3.3. Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie.

Energia de activare

Cercetările experimentale au demonstrat că *viteza unei reacţii aliimice creşte în funcţie de temperatură*. S-a constatat că la creşterea temperaturii cu 10°C, viteza unor reacţii se dublează sau chiar se triplează.

Arrhenius, pe baza datelor experimentale existente la vremea

sa a stabilit următoarea relaţie empirică de dependenţă a constantei de viteză de temperatură:

Je = De-*EIRT*. (1.68)

STA notat cu: *B* – constanta gazelor ideale; *T* – temperatura termodinamică; *A* – *factorul de frecvenţă*, denumit şi *constanta absolută*; *E* – energia de activare.

Prin logaritmare, ecuaţia (1.68) devine:

Infe = în A – (1.69)

BT

Prin reprezentarea grafică a ecuaţiei (1.69) se obţine o dreaptă, cu ordonata la origine în *A* şi cu panta egală cu – *E*/*B*. Rezultă că energia de activare poate fi determinată din date experimentale pe baza ecuaţiei (1.69).

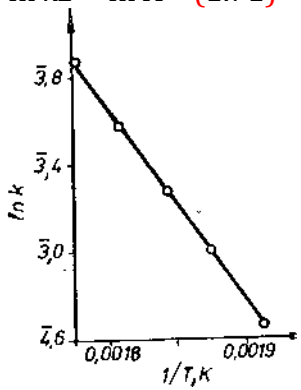
În figura 1.3 se prezintă grafic dependenţa de temperatură a constantei de viteză *h* descrisă de ecuaţiile (1.68) şi (1.69).

Când nu dispunem de date experimentale suficiente pentru reprezentarea grafică, energia de activare se calculează scriind ecuaţia (1.69) pentru două temperaturi diferite *Tx* şi T_2 alese într-un interval îngust, în care *A* şi *E* sunt constante:

Infc1 = inA –, (1.70)

BTX

În *k2* = În A – (1.71)



BT2

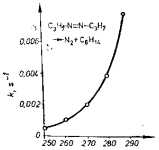


Fig. 1.3. Influenţa temperaturii asupra constantei de viteză exprimată prin: o-ecuaţia exponenţială: fa-ecuaţia liniarizată.

Scăzând ecuaţiile (1.70) şi (1.71) una din alta se obţine relaţia:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

(1.72)

din care se scoate expresia energiei de activare:

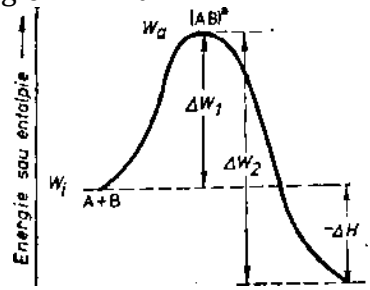
$$E = R\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}.$$

(1.73)

Energia de activare. Se admite că substanţele reacţionează atunci când moleculele lor se ciocnesc şi posedă împreună o energie egală sau mai mare decât energia de activare. Teoria stării de tranziţie a lui Polanyi şi Eyring admite că în momentul ciocnirii, moleculele formează o configuraţie instabilă, deci o stare energetică maximă a sistemului, numită *complex activ* sau *stare de tranziţie*. Această configuraţie intermediară, cu viaţă scurtă, este în echilibru cu reactanţii şi capabilă să se transforme spontan, ireversibil în produşii de reacţie:

A + B! (AB) * P

Pentru ca moleculele substanţelor reactante să reacţioneze este necesar ca ele să primească o cantitate suficientă de energie (calorică, luminoasă, electrică etc.) pentru a atinge energia maximă (bariera de energie) corespunzătoare stării de tranziţie (AB). Energia necesară pentru a aduce reactanţii de la starea iniţială de energie minimă.



la starea de tranziţie, cu energie maximă se numeşte *energie de activare*. Ea reprezintă un exces de energie, în raport cu energia medie a moleculelor reactanţilor.

În figura 1.4 este reprezentată variaţia de energie care însoţeşte reacţia chimică descrisă de ecuaţia (1.74). S-au introdus următoarele notaţii: W4-*enercoordonata de reacţie* energia sistemului în stare finala

Fig. 1.4. Variaţia energiei în cursul reacţiei (produşi de reacţie); energia complexului activ; ATT* =

= *Wa* – W* – energia de activare a reacţiei directe A + B → P; AW2 = *Wa* – *Wf* – energia de activare a reacţiei inverse P → A – B; ACT – entalpia de reacţie.

Din figura 1.3 se observă că variaţia entalpiei de reacţie este egală cil:

AH = AF2 – ATTI, (1 – 75)

sau se poate calcula din valorile energiei iniţiale şi finale ale sistemului:

AZT = *Wf* – *Wt*< (1.76)

Dacă *Wi*>*Wf* reacţia este exotermă şi este endotermă dacă *Wi*<*Wf*.

S-a constatat că, cu cât *bariera de energie Wa este mai mare*, *cu atât numărul de molecule care reacţionează în condiţiile date este mai mic*, deci *viteza de reacţie este mai mică*. Pentru valori ale energiei de activare mai mici de 10 kcal/mol, reacţia decurge cu viteze foarte mari. Pentru valori ale energiei de activare mai mari de 70 kcal/mol, viteza de reacţie este neglijabilă.

1.3.4. Influenţa catalizatorului, presiunii şi solventului asupra vitezei de reacţie

Influenţa catalizatorului asupra reacţiei este discutată în paragraful 1.4.1, în cadrul reacţiilor catalizate în sistem omogen şi eterogen.

Influenţa presiunii *se manifestă în special asupra reacţiilor în stare gazoasă*. Efectul presiunilor mari, de ordinul sutelor sau miilor de atmosfere devine însă sensibil şi în cazul reacţiilor care decurg în stare lichidă sau solidă. Aceasta se explica prin modificarea

structurii complexului activ, care determină micşorarea sau creşterea vitezei de reacţie. De exemplu s-a constatat că în cazul reacţiilor de descompunere monomoleculară, creşterea presiunii micşorează viteza de reacţie, deformând complexul activ astfel încât legătura pe cale de a se rupe apare puţin alungită. Aceasta determină creşterea energiei de activare.

În cazul reacţiei de polimerizare a polietilenei, modificarea complexului activ sub influenţa presiunii determină o scădere a energiei

3 – a. 170

de activare şi în consecinţă este favorizată creşterea vitezei de reacţie.

Influenţa solventului se manifestă de asemenea prin interacţiunea dintre reactanţi şi dizolvanţi, care afectează energia de activare. Această influenţă este evidentă în datele prezentate în tabelul 1.4, şi în diagrama din figura 1.5. După cum rezultă din figura 1.5. *efectul termic de solvatare al complexului activ micşorează energia se activare* şi în consecinţă *în prezenta solventului*, *viteza de reacţie creşte*.

TABELUL 1.4

Energia de activare şi constanta de viteză la 50°C, pentru reacţia de dimerizare a ciclobutadienei în diferiţi solvenţi (*k*, mo/1-Z-s1)

Solvent	*Domeniul de temperatură*	*E*, kcal/mol	— 18*
Tetraclorură de carbon	0 – 55	17, 1 ± 0,4	4, 9
Etanol	O-55	16, 4 ± 0,8	4, 7
Nitrobenzen	O-55	15, 1 ± 0,4	4, 7

1.3.5. Factorii specifici care acţionează în sisteme eterogene

Reacţiile chimice pot decurge în sistem omogen şi în sistem eterogen. Aceste sisteme au fost definite în paragraful 1.2.

Procesele chimice care decurg în sistem eterogen sunt influenţate de unii *factori specifici*, ca de exemplu *mărimea suprafeţei se contact între faze*, *difuziunea*, *gradientul de cădere al concentraţiei*, *transferul calorie* etc. Ponderea fiecărui factor depinde de caracteristicile sistemului. Se pot distinge două cazuri importante: fazele implicate în reacţie preexistă sau în sistem apar faze noi. În primul caz reacţia are loc la suprafaţa de contact (interfaţă), se pune problema transferului de substanţă şi de căldură şi în consecinţă difuziunea şi transferul termic joacă un rol important. În cazul al doilea faza nou apărută sub formă de cristale sau picături rezultate prin condensare, bogate în energie, măreşte energia de activare a sistemului. În acest caz formarea germenilor de cristalizare sau de condensare vor juca un rol important.

Creşterea suprafeţei de contact măreşte viteza de reacţie. Mărimea suprafeţei de contact se realizează prin *măcinare*, în cazul substanţelor solide şi prin *agitare puternică*, cu formare de picături foarte fine, în cazul lichidelor nemişcibile.

Difuziunea este factorul determinant în majoritatea reacţiilor care decurg în sistem eterogen. Să considerăm reacţia dintre metale şi un acid care decurge în sistem eterogen solid-lichid

Zn + 2 HC1 = Znll2 + H_2

Reacţia decurge la interfaţa dintre Zn şi HC1, în trei etape:

1) difuziunea moleculelor reactante la interfaţă;

2) reacţia chimică propriu-zisă la interfaţă;

3) difuziunea moleculelor produsului de reacţie, Znll2, de la suprafaţa de contact în soluţie. Etapele *2* şi *3* sunt rapide.

Difuziunea moleculelor reactante spre interfaţă este etapa cea mai lentă, care determină viteza de reacţie.

Viteza de reacţie este descrisă în acest caz, de ecuaţia diferenţială:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{\delta V} C = kC,$$

(1.78)

În care s-a notat *cu*: *C* – concentraţia reactantului care difuzează spre interfaţă (HC1); *8* – suprafaţa de contact; 8 – grosimea stratului de difuzie; *V* – volumul soluţiei; *D* – coeficientul

de difuziune, care reprezintă cantitatea în grame de substanţă care difuzează într-o secundă printr-o suprafaţă de 1 cm^2, când gradientul de scădere a concentraţiei, în direcţia de difuzie este unitar.

1.4. Tipuri de reacţii chimice

1.4.1. Reacţii catalitice în sistem omogen şi eterogen

Reacţiile catalitice decurg în prezenţa unor substanţe numite *catalizatori*, care prezente în sistem în cantităţi foarte mici, *măresc considerabil viteza de reacţie*. Concentraţia totală a catalizatorului nu variază în timpul reacţiei. Reacţiile catalitice intervin în numeroase procese biologice, industriale, de degradare a materialelor plastice, de accelerare a proceselor de uscare a peliculelor de ulei etc.

Sub acţiunea unor cantităţi foarte mici de catalizator, vitezele reacţiilor chimice pot creşte foarte mult.

Catalizatorii accelerează numai reacţii chimice care sunt posibile termodinamic, deci care decurg spontan, cu scăderea energiei libere (A (î <O). Mărimea vitezei de reacţie, sub acţiunea catalizatorilor se explică prin scăderea energiei de activare a reacţiei chimice.

Acţiunea catalizatorilor poate fi *specifică*, extinzându-se asupra unei anumite clase de reacţii chimice sau chiar asupra unei anumite reacţii chimice. Astfel, etanolul C_2H5QH, prin încălzire în prezenţă de catalizator poate suferi diferite reacţii cu formarea preferenţială a unui anumit produs:

C_2H50H C_2H4 + H_2O (1.79)

2 3 *Eiilenă*

200CC

c'H*OHc-CH_3CHO + H* (1 – 80)

Acetaldehidă

400°C

2 C_2H50H CH_2 = CH-CH = CH_2 + 2H_2O + H_2 (i.8 l)

Buladienă

Activitatea catalizatorilor într-o reacţie chimică poate fi mărită prin adăugarea unor substanţe numite *promotori*. Efectul promotor se manifestă prin *creşterea pronunţată a activităţii catalitice cu*

concentraţia, chiar pentru cantităţi foarte mici. În general, concentraţia promotorilor nu depăşeşte 10% din masa catalizatorului.

Un exemplu tipic de promotor este oxidul de potasiu şi de aluminiu din catalizatorul de fier, folosit în sinteza amoniacului din elemente.

În reacţiile catalitice se mai remarcă efectul de accelerare pe care îl prezintă unele substanţe adăugate în amestecul de reacţie. Aceste substanţe pot avea o acţiune de inhibare pentru reacţiile secundare, pot înlătura depozitele de cărbune din pori sau otrăvurile de pe suprafaţa catalizatorului sau pot asigura o conductibilitate termică mai bună. Prin aceste acţiuni ele favorizează desfăşurarea în condiţii optime a reacţiei catalitice.

Activitatea unui catalizator poate fi anulată de prezenţa unor substanţe, în cantităţi foarte mici, chiar în urme, numite *otrăvuri*.

Otrăvirea este specifică reacţiei şi catalizatorului. De exemplu catalizatorul de fier, folosit la sinteza NH_3 este dezactivat de urmele de hidrogen sulfurat, oxigen sau bioxid de carbon.

Catalizatorii solizi trebuie să aibă o suprafaţă specifică mare, pentru a poseda o activitate ridicată. Pentru aceasta este necesară obţinerea lor într-o formă poroasă şi fin divizată, care însă, de obicei, prezintă o rezistenţă mecanică insuficientă. Pe acest considerent, catalizatorii solizi se depun pe *suporturi inerte*, *poroase şi rezistente la temperaturile înalte* la care sunt conduse procesele catalitice industriale.

Reacţiile chimice pot fi *autocatălizate* de unul din produşii de reacţie. De exemplu reacţia de dehidroclorurare a policlorurii de vinii care are loc la degradarea termică este autocatalizată de acidul clorhidric pus în libertate:

— CH-CH-CH-CH – CH = CH-CH-CH (1.82)

I I I I II

H 01 ÎI CI H 01

Deseori reacţiile chimice sunt autocatalizate de unii intermediari instabili şi foarte reactivi. Un exemplu tipic constituie reacţia de autooxidare a hidrocarburilor, în care radicalii liberi

formaţi prin descompunerea hidroperoxizilor catalizează reacţia de oxidare.

Reacţiile catalitice decurg în sistem omogen când catalizatorul şi reactanţii constituie aceeaşi fază. În cataliza eterogenă, catalizatorul şi reactanţii formează faze diferite.

Cataliza omogenă. *Cataliza omogenă* se petrece în fază gazoasă sau în soluţie şi are loc conform schemelor de reacţie (*1* şi *2*):

1) A + K – * AK (1.83)

AK + BC + K (1.84)

2) A + B + K → [A… B… K]* → C + K (1.85)

În prima schemă se formează o combinaţie intermediară instabilă între catalizatorul K şi unul din reactanţi. Concentraţia intermediarului rămâne constantă în timpul reacţiei! Prin reacţia combinaţiei intermediare cu celălalt reactant se formează produsul de reacţie şi se regenerează catalizatorul. Această schemă este întâlnită în reacţiile de hidroliză şi de esterificare catalizate de acizi sau baze.

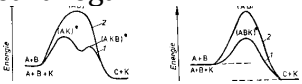
În schema (*2*) se remarcă formarea printr-o ciocnire trimoleculară a unui compus bogat în energie, de tipul complexului activ. Un asemenea mecanism este întâlnit în reacţia de recombinare a atomilor liberi.

În ambele scheme creşterea vitezei de reacţie sub acţiunea catalizatorului se explică prin reducerea energiei de activare a reacţiei (figurile 1.6 şi 1.7).

Cataliza eterogenă. Cataliza eterogenă se produce în special în cazul reactanţilor în stare gazoasă sau lichidă, catalizatorul fiind solid. Datorită complexităţii fenomenului, până în prezent nu există o teorie unitară asupra catalizei eterogene. S-au elaborat diferite teorii, care iau în considerare factorul electronic, geometric, protonic sau steric. Aceste teorii au în vedere unele concluzii importante evidenţiate de un bogat material experimental. Astfel s-a constatat că *reacţia în sistem eterogen decurge pe suprafaţa catalizatorului şi depinde de mărimea ei*. Fixarea moleculelor reactante adsorbite pe catalizator se realizează atât prin forţe van der Waals (*a Absorbţie fizică*), dar mai ales prin legături chimice

puternice (*chemosorbţie*). În felul acesta se realizează o modificare importantă a distribuţiei sarcinilor electrice în moleculele reactante, care măreşte activitatea chimică. Reacţiile chimice nu au loc pe toată suprafaţa catalizatorului ci numai pe anumite porţiuni, care constituie *zone active* pe care se produce *chemosorbţia reactanţilor*.

Teoria electronică admite că *activitatea catalitică depinde* se *proprietăţile electronice ale catalizatorului*, care influenţează legăturile care se stabilesc prin chemosorbţie cu moleculele reactante. Se consideră că între moleculele adsorbite şi catalizator se formează legă



(AB) *

(AB) *

Coordonata de reacţie

Coordonata de reacţie

Fig. 1.6. Influenţa catalizatorului asupra energiei de activare:

l-reacţia catalizată; 2-reacţia necatalizată.

Fig. 1.7. Influenţa catalizatorului asupra energiei de activare în schema (2):

1 reacţia catalizată; 2-reacţia necatalizată.

trai puternice, care implică participarea electronilor mobili din reţeaua cristalină a catalizatorului. Aceştia migrează spre suprafaţă, unde formează cu reactanţii legături asemănătoare legăturilor ionice sau covalente.

Teoria geometrică explică activitatea catalizatorului prin geometria suprafeţei lui. Se admite că reacţia are loc numai în anumite porţiuni ale suprafeţei catalizatorului, numite *centrii activi*, în care sunt plasaţi *atomii activi*, cu valenţe nesaturate. Acestea pot fi muchiile cristalelor, defectele reţelei cristaline etc.

Teoria protonică evidenţiază rolul factorului protonic în cataliza eterogenă prin acizi şi baze. Se admite că eficacitatea catalitică depinde de transferul de protoni între reactant şi grupele acide sau bazice din catalizator.

Teoria stereospecifică a catalizei eterogene ia în considerare

stereochimia substanţelor care participă la reacţie şi structura catalizatorului. Mecanismul catalizei stereospecifice, aplicat reacţiilor de polimerizare de Zi e g 1 e r-ST a 11 a a condus la rezultate importante din punct de vedere teoretic şi practic.

1.4.2. Reacţii fotochimice şi fotosensibilizate

Reacţiile fotochimice se numesc acele reacţii în care *activarea moleculelor reactante se realizează prin absorbţie de energie luminoasă*. Aceste reacţii sunt frecvent întâlnite în natură şi tehnică. De exemplu fotosinteza clorofiliană, degradarea polimerilor şi decolorarea ţesăturilor sub acţiunea luminii, precum şi numeroase sinteze industriale decurg prin reacţii fotochimice. Deşi sunt cunoscute de multă vreme, mecanismul reacţiilor fotochimice nu este pe deplin elucidat.

Pentru ca o reacţie fotochimică să aibă loc trebuie ca moleculele să absoarbă energie radiantă conform legii lui Grotthus şi Draper. Cantitatea de substanţă obţinută este proporţională cu energia luminoasă absorbită. Prin absorbţia de energie radiantă moleculele trec de la o stare energetică inferioară, la o stare energetică superioară. Energia absorbită determină modificări ale energiei de rotaţie, vibraţie şi electronice a moleculelor. Reacţiile fotochimice au loc numai atunci când molecula este excitată electronic. Tranziţiile electronice necesită energii din domeniul luminii ultraviolete şi vizibile (tabelul 1.5), care sunt suficient de mari pentru a rupe cele mai multe legături chimice, cu formare de atomi sau radicali liberi.

Conform legii echivalenţei fotochimice fiecare cuantă de lumină *h* v din domeniul vizibil şi ultraviolet dă naştere unei reacţii chimice elementare. De obicei reacţia elementară primară este urmată de reacţii secundare, la care participă produşii procesului primar. Reacţiile secundare decurg fără absorbţia luminii. De exemplu disocierea acidului iodhidric, HI, sub acţiunea luminii cu lungimea de undă în intervalul 2 070 – 2 820 decurge conform schemei următoare:

ITT *l/ v* → H – p I *Proces primar – reacţie fotochimică* (1.86)

H + HI Ha + ÎI *procese secună – are* (1 – 87)

$I + I \rightarrow I_2$ J (1.88)

Se numeşte *randament fotochimic* sau *randament cuantic* şi se notează cu O, raportul dintre numărul de molecule transformate şi numărul de fotoni absorbiţi. Se observă ca randamentul cuantic al reacţiei de disociere a HI este egal cu 2.

Pentru cele mai multe procese fotochimice valoarea lui <5 este de ordinul unităţilor sau este subunitară. În cazul reacţiilor fotochimice înlănţuite valoarea lui o este supraunitară, depăşind cu mult unitatea. De exemplu randamentul cuantic al reacţiei fotochimice înlănţuite de sinteză a HC1 este de ordinul I05.

Viteza unei reacţii fotochimice, adică numărul de molecule care reacţionează în unitatea de timp este egală cu produsul dintre randamentul cuantic şi numărul de cuante absorbite în unitatea de timp.

Reacţii folosensibilizate. Când energia fotonului nu este suficientă pentru a disocia molecula excitată electronic, excesul de energie poate fi furnizat prin ciocnirea cu o altă moleculă bogată în energie. Dacă energia transferată noii molecule este suficientă pentru a produce excitarea electronică, atunci este posibil ca să aibă loc disocierea. Un asemenea proces alcătuit dintr-o succesiune de reacţii chimice elementare se numeşte reacţie fotosensibilizată şi decurge după următoarea schemă:

(1.89)

Excitarea electronică a substanţei fotosensibilizatoare AB.

$AB^* + CD \rightarrow AB + CD^*$

Transferarea energiei acumulate de substanţa fotosensibilizatoare moleculei de substanţă CD.

$CD^* \rightarrow C + D$

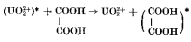
Disocierea moleculei de substanţă CD.

Un exemplu tipic prezintă descompunerea acidului oxalic, fotosensibilizată de sărurile de uranil. Ionul uranil UN + absoarbe radiaţiile cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul 2.500 – 4.500 A, trecând în stare excitată. Excesul de energie acumulat este transferat moleculei de acid oxalic, determinând disocierea ei. Randamentul cuantic al reacţiei este 0,5. Reacţiile decurg după

următoarea schemă:

(1.92)

U01 ++ fev → (U01 +) *



(1.93)

vedere structural prin *prezenţa în învelişul electronic a unui orbital parţial ocupat cu un singtir electron* (*impar*) care le imprimă o instabilitate chimică foarte mare. În consecinţă, atomii liberi şi radicalii liberi sunt extrem de reactivi şi nu pot exista decât un timp foarte scurt. Ei tind să participe la reacţii rapide, în care să elimine excesul de energie şi să se transforme în substanţe mai stabile.

Atomii şi radicalii liberi se formează prin trei tipuri principale de reacţii.

1. *Reacţii se descompunere termică*. La temperaturi suficient de înalte, energia termică absorbită este suficient de mare pentru a produce desfacerea homolitică a unei legături covalente mai slabeţ astfel încât fiecare atom să păstreze unul din electronii legăturii.

De exemplu la disocierea termică a moleculelor biatomice se formează atomi liberi:

Î: I: → 2: 1 (1.95)

Iar la disocierea moleculelor poliatomice se formează radicali liberi j

H_3<\ /—H3 hăcx

c-ir = îr-o< → 2 >o+ î5 i2 (i.96)

hăck i-l xeh3 hăc/

C = N O = N OSJST

a., *a*. – *Diizobulironitril*

2. *Reacţii se descompunere fotochimică*. În condiţii bine precizate (paragraful 1.4.2) moleculele care au absorbit o cuantă de lumină se descompun în atomi sau radicali liberi.

3. *Iradierea substanţelor chimice cu neutroni*, *raze alfa sau raze X*.

Reacţiile înlănţuite prezintă unele *particularităţi comune*:

1) *Reacţiile decurg prin intermediul centrilor activi*, care sunt atomi liberi sau radicali liberi cu reactivitate mare.

2) *Reacţiile înlănţuite decurg în trei etape*: *iniţierea*, *creşterea sau propagarea şi terminarea lanţului* de reacţii.

Iniţierea constă în formarea centrilor activi prin una din metodele discutate. Iniţierea *necesită energie mare se activare*, deci decurge cu *viteză se reacţie mică*. Reacţia de iniţiere este endotermă.

Creşterea lanţului de reacţii constă dintr-o succesiune de reacţii elementare în care se propagă caracterul promotor, de centru activ. Reacţiile de creştere sunt *exoterme*. Ele necesită *energie mică se activare deci decurg cu viteză mare se reacţie*. *Lanţul* de *reacţii poate fi drept sau ramificat*. În lanţul drept în fiecare reacţie elementară se formează un singur radical liber care propagă lanţul mai departe. Propagarea în lanţ drept este reprezentată schematic în figura 1.8.

În lanţurile ramificate, în unele reacţii elementare se formează doi radicali liberi. Dintre aceştia unul continuă propagarea lanţului principal, iar celălalt iniţiază un nou lanţ de reacţii, determinând o ramificare. Schematic, reacţiile în lanţ ramificat sunt prezentate în figura 1.9.

Terminarea lanţului de reacţie constă în dispariţia caracterului de centru activ. *Terminarea lanţului de reacţii poate avea loc prin efect se perete şi prin recombinare*. Prin efect de perete se înţelege dezactivarea centrilor activi prin transferarea excesului de energie, suprafeţei solide a peretelui vasului în care are loc reacţia.

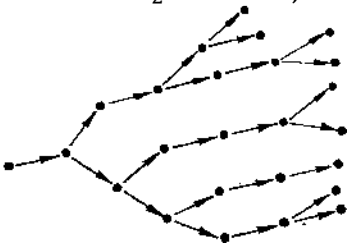
Recombinarea atomilor sau radicalilor liberi poate decurge prin ciocniri bimoleculare sau trimoleculare. Radicalii şi atomii cu dimensiuni mari se recombină prin ciocniri bimoleculare. Atomii cu dimensiuni mici se recombină prin ciocniri trimoleculare în prezenţa unui agent inert A, căruia îi cedează surplusul de energie. Reacţiile de terminare decurg cu viteză mare, necesitând o energie mică de activare.

Pentru exemplificarea reacţiilor înlănţuite în lanţ drept, considerăm reacţia de sinteză a acidului clorhidric din elemente, care decurge după schema următoare:

Reacţia: H_2 + Cl2 = 2HC1 (1.97)

Iniţierea: Cl2→2C1; AH = + 59, 7 kcal/mol. (1.98)

Propagarea: CI+ H_2 → HCl-fli; *AH* = *1* kcal/mol, (1.99)



H + C12 HC1 + 01AH = – 44, 5 kcal/mol. (1.100) → – «Fig. 1.8. Propagarea în lanţ drept.

Terminarea prin efect de perete şi recombinare:

H+ H + A → H_2 + A (1.101)

CI+ CI+ A → Clg + A (1.102)

CI-i H + A → HC1 + A (1.103)

Seria reacţiilor (1.99) şi (1.100) se continuă în lanţ. În fiecare cacţie elementara se formează un singur centru activ, care continuă lanţul.

Deoarece efectele termice ale reacţiilor de propagare sunt predominante, temperatura sistemului creşte şi are loc accelerarea termică a, reacţiei. Din acest motiv reacţia poate să se termine prin explozie.

Reacţia de ardere a hidrogenului în oxigen decurge în lanţ ramificat conform schemei următoare:

Reacţia: H_2 + l/202 = HaO (1.104)

Iniţierea: termică, prin încălzirea amestecului de hidrogen şi oxigen într-un punct cu o scânteie sau flacără.

H_2 + 02 → 2 HO*AH* = + 20 kcal/mol. (1.105)

H_2 + Oa → HOĂ + H (1.106)

Propagarea: HO + H_2 → H_2O + HAH = – 12 kcal/mol, (1.107)

H+ 02 → HO+ O*AH* = 14 kcal/mol. (1.108)

O+ H_2 → HO+ H*AH* = – 1 kcal/mol. (1.109)

H+ 02 → 02H (1.110)

02H + H_2 H_2O + OH (1.111)

Terminarea: efect de perete şi recombinare.

H + H+ A-H_2 + A (1112)

H+ HO+ A→H_2O + A (1.113)

HO+ HO+ A → H_2O2 + A (1.114)

H02 + H+ A H_2O2 + A (1.115)

Se observă că reacţia de propagare are puncte de ramificaţie a lanţului (1.108, 1.109). *Datorită ramificării, viteza de reacţie creşte brusc şi reacţia se poate transforma într-o explozie.*

Reacţiile înlănţuite ramificate sunt caracteristice proceselor de ardere a substanţelor. Examinarea lor prezintă un larg interes pentru reglarea arderii eficiente a combustibililor în focare, pentru arderea optimă a motoarelor cu ardere internă, pentru sudura autogenă.

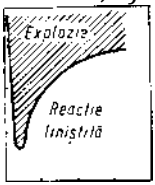
3) o caracteristică a reacţiilor înlănţuite reprezintă lungimea mare a lanţului cinetic. De exemplu lanţul cinetic la sinteza acidului clorhidric atinge lungimea de I05 – 10 e reacţii elementare. Prin lungimea lanţului cinetic se înţelege numărul de molecule de substanţe reactante transformate în urma unei singure reacţii de iniţiere.

La reacţiile înlănţuite ramificate, probabilitatea de întrerupere a lanţului de reacţie p este micşorată de probabilitatea mare de ramificare p şi în consecinţă va fi afectată lungimea medie a lanţului (*l*):

l = – (1.116) P-ţi

Viteza de reacţie, *v* definită ca numărul de molecule transformate în unitatea de timp poate fi exprimată de relaţia:

Vi v = –, *Vf* este viteza reacţiei de iniţiere. (1.117) p – p



Pentru valori p = p, viteza devine infinită şi reacţia se termină printr-o explozie. La declanşarea exploziei contribuie şi exotermicitatea reacţiilor de propagare a lanţului, care dacă nu este transmisă rapid mediului, măreşte temperatura sistemului, determinând accelerarea termică a reacţiei.

Explozia este determinată de compoziţia amestecului de

reacţie, de temperatură şi presiune. În figura 1.10 sunt prezentate limitele de explozie ale amestecului H_2 + l/2 02. Se observă că amestecul respectiv, la temperatura de 500°C, la care viteza reacţiei începe să fie apreciabilă nu explodează decât dacă presiunea este mai mare decât 3 – 4 mm Hg sau mai mică, decât 25 mm Hg. În afara acestor limite reacţia decurge liniştit, fără a se autoaccelera.

Limitele de compoziţie între care are loc explozia într-un amestec pentru presiune şi temperatură dată se numesc limite de inflamabilitate.

4) *Reacţiile înlănţuite sunt sensibile la acţiunea unor substanţe inhibitoare* capabile să consume centrii activi şi să oprească reacţiile elementare de propagare a lanţului. Acţiunea lor decurge conform reacţiei:

— + Inh H = RH + Inh (1.118)

Radical Molecula Radical liber de inhibitor stabilizat

1.5. Echilibrul chimic

— Legea acţiunii maselor

Reacţiile chimice sunt procese dinamice care se desfăşoară în timp. Reacţiile ireversibile decurg într-un singur sens până la consumarea totală a reactanţilor, care reacţionează în proporţii stoechiometrice. Reacţiile reversibile decurg în ambele sensuri, fără consumarea totală a reactanţilor, deoarece sistemul atinge starea de stabilitate totală care corespunde echilibrului chimic dinamic. Aceasta se realizează între reactanţi şi produşi şi se reprezintă schematic prin semnul de reversibilitate (5).

Fie reacţia de echilibru reprezentată prin ecuaţia generală:

ViA-i – fv2A2 + … + ViAj v jAÎ + V_2A_2 ++ Vi A<. (1.119)

În sistem se desfăşoară simultan două reacţii opuse cu viteze diferite. Viteza reacţiei directe este:

% = fejife *Cl*\… *CZ*, sau *v*, = fel n (CAL) vă (1.120)

I

Viteza reacţiei inverse este:

fl2 = *zi* cil sau = (*CA*) Vi (1.121)

La echilibru, reacţia nu încetează, ci decurge în ambele sensuri cu viteze egale:

fc1II (CA<) Vi-fe2II (0 A?) v. (L122>

I i %

(1.123)

care descrie *legea acţiunii maselor*. Această lege stabilită de Guldberg şi Waage prin consideraţii cinetice reprezintă *expresia cantitativă a legii echilibrelor chimice*.

Raportul constantelor de viteză pentru reacţia inversă şi directă, notat prin *K* este tot o constantă denumită constanta de echilibru, care depinde de temperatură. În relaţia (1.123) CA (corespunde concentraţiilor molare ale substanţelor participante la echilibru.

În sistemele omogene pentru soluţii ideale şi gaze ideale, constanta de echilibru este definită în funcţie de modul de exprimare al concentraţiilor la echilibru, de una din următoarele relaţii:

— Pentru compoziţia exprimată în concentraţii molare se aplică relaţia (1.123);

— Pentru compoziţia de echilibru exprimată în fracţii molare *x* se aplică relaţia:

II (va) v*

(1.124)

În care

$\frac{n_{A_i}}{\sum n_{A_i}}$;

n, reprezintă mimăr de moli; (1.125)

— Pentru compoziţia de echilibru a substanţelor în stare gazoasă, exprimată în presiuni parţiale *p* se aplică relaţia:

$\prod (p_{A_i})^{\nu_i}$

(1.126)

În relaţiile (1.123 – 1.126) se introduc concentraţiile de echilibru, definite în condiţii de temperatură şi de presiune dată.

Pentru reacţiile de echilibru în gaze, care decurg cu variaţia numărului de moli Av-o, există următoarele relaţii de legătură între *Ke*, Kn, *Kx* şi *KP*:

P \Av *n*) * (1 127>

Ke = *KBT*) – „= 5” nF-Av, (1.128)

În care:

Av = Şv (v („(1.129)

% *i* iar *n* este numărul total de moli la echilibru.

S-au notat cu: *P* – presiunea totală a amestecului gazos la echilibru; *V* – volumul total al gazelor la echilibru; *B* – constanta universală a gazelor; *T* – temperatura termodinamică; *K”* – constanta de echilibru exprimată în număr de moli.

În reacţiile de echilibru în gaze care decurg cu Av = 0,constanta de echilibru are aceeaşi valoare, indiferent de modul de exprimare al concentraţiilor:

Ke = *Kn* = *Kx* = *Kv* (1.130)

Din relaţiile de mai sus rezultă că pentru reacţiile de echilibru în gaze care decurg cu variaţia numărului de moli, constanta de echilibru depinde de temperatură şi de presiune.

Pentru sistemele eterogene care conţin o fază gazoasă mixtă în contact cu faze condensate pure, legea acţiunii maselor este exprimată prin relaţia:

n «. ov*”.

ke = *t*; –, (1.131)

n (*e**t* r în care *C*°. reprezintă concentraţia molară a componenţilor gazoşi a *i 9* * < =

din sistem.

Prin înlocuirea concentraţiilor molare cu număr de moli, fracţii molare sau presiuni parţiale se obţin expresii similare ale constantelor le echilibru în sistem eterogen.

Un exemplu de echilibru chimic eterogen este descompunerea termică a carbonatului de calciu, care decurge conform ecuaţiei:

Cal Oa (s) CaO (*s*) + CO_2 (*g*) (1.132)

Aplicând legea acţiunii maselor rezultă:

Kp = *plo*2 – (1.133)

Datorită volatilităţii mici a componenţilor solizi, presiunea parţială a bioxidului de carbon, >*co2*, se confundă practic cu presiunea gazoasă totală. Presiunea bioxidului de carbon în echilibru cu cele două faze solide la o temperatură dată este

constantă şi se numeşte *presiune de descompunere*. Temperatura la care presiunea de descompunere este egală cu o atmosferă este numită convenţional, *temperatură de descompunere*.

Pentru orice sistem chimic omogen sau eterogen se poate determina constanta de echilibru din date termodinamice, aplicând relaţia:

ACT

În *K* –, (1.134)

BT

În care s-a notat cu: AG° – variaţia entalpiei libere; *B* – constanta universală a gazelor; *T* – temperatura termodinamică.

— Deplasarea echilibrului chimic

Conform *principiului* Le Chatelier, *dacă se modifică unul din factorii care condiţionează sistemul chimic* (concentraţie, temperatură, presiune), *echilibrul chimic se va deplasa în sensul care se opune modificării* produse.

Creşterea concentraţiei uneia din componentele sistemului în echilibru determină deplasarea echilibrului în sensul consumării ei. De exemplu în cazul reacţiei de esterificare a acidului acetic (CH_3COQH) cu alcool etilic (C_2H50H), care decurge conform ecuaţiei:

CHglOOH + C_2H50H CH_3COOC_2H5 + HaO (1.135)

echilibrul se stabileşte la o conversie de aproximativ 66%. Mărind concentraţia acidului sau alcoolului, sau micşorând concentraţia produşilor de reacţie prin îndepărtarea continuă a esterului sau apei din mediul de reacţie, randamentul va creşte.

Influenţa presiunii asupra deplasării echilibrului chimic prezintă interes pentru reacţiile care decurg *în stare gazoasă*, cu variaţia numărului de moli a substanţelor participante. Creşterea presiunii determină deplasarea echilibrului chimic în sensul formării substanţelor care ocupă volumul cel mai mic.

De exemplu în reacţia de formare a trioxidului de sulf, SOS:

2 SOA + 02 2S03; AH° = – 11, 75 kcal/mol. (1.136)

creşterea presiunii determină mărirea randamentului, datorită de plasării echilibrului spre dreapta, sensul de formare a substanţei care ocupă un volum mai mic.

În reacţia de descompunere a apei în elemente:

2 HaO $2H_2$ + Oa, AH° = + 68, 3 kcal/mol, (1.137)

creşterea presiunii defavorizează randamentul, datorită deplasării echilibrului spre stânga, sensul de formare a substanţei cu volum mai mic.

Influenţa temperaturii. Conform principiului lui L e Chate — I e r *creşterea temperaturii determină deplasarea echilibrului chimic în sensul formării combinaţiei endoterme*. Scăderea temperaturii favorizează reacţia exotermă. De exemplu, în cazul reacţiei (1.137) creşterea temperaturii deplasează echilibrul de la stânga la dreapta. Pentru ca reacţia să decurgă în sensul formării apei din elemente este necesar să se micşoreze temperatura sistemului.

Efectul presiunii şi temperaturii asupra echilibrului chimic se manifestă prin modificarea constantei de echilibru. Cu cât valoarea *K* este mai mare, cu atât reacţia este mai deplasată spre dreapta.

Pentru condiţii izoterme, efectul presiunii asupra echilibrului chimic poate fi calculat din relaţia:

(1.138)

d-ţi

În care: AF este schimbarea de volum determinată de reacţie, adică diferenţa dintre volumul sistemului final şi iniţial, iar *P* presiunea sistemului.

Se observă că dacă AF >O, derivata din membrul 1 al ecuaţiei este negativă şi *Kx* scade când presiunea creşte. Deci reacţia directă va fi dezavantajată. Dacă A F<O, situaţia este inversă. Pentru A F = 0,nu depinde de presiune.

Pentru condiţii izobare, efectul temperaturii asupra echilibrului chimic poate fi calculat cu relaţia lui van't Hoff:

din = Aff. (1.139)

d *T* BT2

Pentru reacţii endoterme, dacă variaţia entalpiei AZF O, derivata din membru 1 al ecuaţiei este pozitivă şi *Kp* creşte cu temperatura. Pentru AH < O, situaţia este inversă. Pentru *AU* = 0,temperatura nu influenţează echilibrul chimic.

— Noţiuni generale de electrochimie

Procesele electrochimice se referă la transformările reciproce între energia chimică şi energia electrică. Astfel, unele reacţii chimice pun în libertate o anumită cantitate de electricitate (cazul fenomenelor din elementele galvanice), deci energia chimică a fost transformată în energie electrică. Alteori, curentul electric străbate soluţia unui compus chimic şi are loc descompunerea acestuia (electroliză); energia electrică s-a transformat în energie chimică. Deoarece aceste procese presupun deplasarea sarcinilor electrice ne referim mai întâi la proprietatea comună a corpurilor – conductibilitatea electrică.

— Conductoare electrice

Mecanismul prin care sunt transportate sarcinile printr-un conductor electric este determinat de tipul de legătură ce există între particulele sale materiale. Se consideră trei categorii de conductoare electrice:

— Conductoare electronice, *sau de ordinul întâi*, care sunt *străbătute de un curent de electroni*. Această grupă cuprinde metalele, aliajele, grafitul şi unele combinaţii (sulfuri, carburi, oxizi metalici etc.). *Transportul electricităţii* la aceşti conductori este *asigurat de saltul electronilor delocalizaţi din benzile de valenţă*, *pe benzile de conducţie din reţeaua cristalină* şi nu are loc niciun transport de materie sau o transformare chimică.

— Conductoare ionice, *sau se ordinul doi*, la care *transportul sarcinilor electrice se face prin deplasarea ionilor*, deci presupune un *transport de materie*, însoţit de cele mai multe ori, de reacţii chimice.

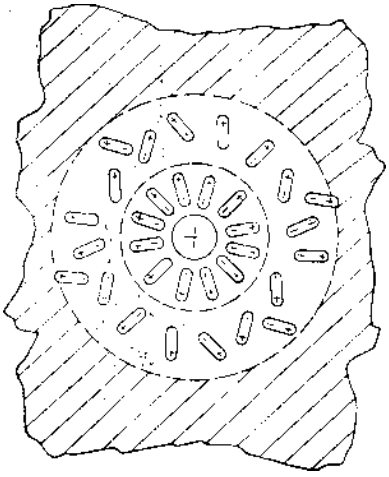
În aceasta categorie intră toate sărurile metalice în stare solidă, topită sau în soluţie, acizii şi bazele, precum şi un număr mare de săruri organice.

— Conductoare mixte *care conduc curentul parţial după mecanismul electronic şi parţial după cel ionic*. Este cazul modificaţiei (3 a sulâurii de argint (Ag2S) care conduce curentul în proporţie de 20% electronic şi 80% ionic.

Conductorii ionici au o conductibilitate electrică de I06 ori mai mică decât cei electronici. Ei se mai numesc şi *electroliţi*. Unele

substanţe conţin ioni chiar în stare pură (NaCl, KC1, Na2S04 etc.) şi se numesc *electroliţi adevăraţi*. Altele, care sunt formate din molecule şi nu din ioni sunt neelectroliţi în stare pură, dar la dizolvarea în apă pot genera ioni şi se numesc *electroliţi virtuali sau potenţiali*.

— Disocierea electrolitică



Disocierea electrolitică (ionizarea) este fenomenul de *decomprinere a unui electrolit în ioni*. Ea nu este legată de existenţa unui câmp electric. Labilizarea legăturilor dintre ionii unui *electrolit adevărat* se poate realiza prin încălzire (în cazul topiturilor) sau prin interacţiunea ionilor din cristal cu moleculele polare ale unui solvent.

La introducerea în apă a unui cristal ionic va avea loc o orientare a dipolilor apei în câmpul electric creat de ion în jurul său, astfel încât capătul dipolului de semn contrar sarcinii ionului va fi situat spre ion. Se va forma im prim strat de molecule de apă în jurul ionului (fig. 1.11).

Un al doilea strat de molecule de apă nu va mai fi ordonat, deoarece acţiunea câmpului creat de ion este foarte slabă în această zonă. Urmează masa lichidului neinfluenţată de prezenţa ionului.

În cristal ionul vibrează doar în jurul unei poziţii de echilibru; Figi 1.11. Schema ionului hidratat. În noua situaţie el CÂştigă O

libertate de deplasare, asemănătoare cu cea a moleculelor de

apă, va fi rupt din reţea şi se va forma un „ion hidratat".

În cazul *electroliţilor potenţiali*, apariţia ionilor în soluţie se datorează unor reacţii de protonare, care se încheie tot cu formarea ionilor solvataţi. Astfel:

HC1 + H_2O HSO ++ CI (1.140)

Prin disociere rezultă un număr egal de ioni pozitivi şi negativi astfel încât soluţia rămâne neutră din punct de vedere electric:

Na + Cl-Ka ++ CI (1.141)

Numai o parte din moleculele dizolvate se desfac în ioni. Disocierea unei substanţe poate fi exprimată cantitativ prin *gradul de disociere* (a), care reprezintă raportul dintre numărul de molecule disociate (N) şi numărul total de molecule din soluţie (*N*):

N

a (1.142)

N

Gradul de disociere depinde de natura şi concentraţia electrolitului şi de natura solventului. Mărimea sa va determina conductibilitatea soluţiei sau a topiturii.

După gradul de disociere în apă electroliţii se împart în:

— *Electroliţi tari* care sunt disociaţi în soluţie normală (*ÎN*) peste 50% (a >0,5); din această grupă fac parte acizii minerali puternici, hidroxizii alcalini şi majoritatea sărurilor minerale;

— *Electroliţi slabi* care la aceeaşi concentraţie sunt disociaţi sub 1% (a<0,01); din această grupă fac parte acizii minerali slabi, majoritatea acizilor organici şi unele săruri minerale (CN) 2 Hg, Cl2 Hg2 etc.).

În concepţia modernă, valorile lui *a* sunt considerate *reale* numai pentru *electroliţii slabi* şi cei *intermediari*; pentru *electroliţii tari*, aceste valori sunt *aparente*, deoarece ei sunt consideraţi complet disociaţi la orice concentraţie. Gradul de disociere observat se datorează acţiunii interionice, care influenţează variaţia conductibilităţii soluţiei, astfel încât electrolitul se comportă ca şi când ar fi disociat parţial.

— Conductibilitatea electroliţilor

Conductibilitatea electroliţilor este se natură ionică şi deci*ae*

pinăe de *valenţa*, *mobilitatea şi concentraţia ionilor în soluţie*.

În absenţa unui câmp electric exterior ionii din soluţie au o mişcare dezordonată, toate direcţiile de deplasare fiind echivalente. Introducând două plăci metalice (electrozi) într-un conductor ionic şi aplicând o diferenţă de potenţial între ele, mişcarea ionilor devine ordonată spre cei doi electrozi. Deplasarea ionilor sub acţiunea curentului electric poartă numele de *migrare*. Ea constituie baza conductibilităţii electrice a soluţiilor de electroliţi. Ionii pozitivi (ionii metalici, ionii H + şi ionii) migrează spre *calcă* (electrodul negativ) şi se numesc *cationi*, iar cei negativi (ionii metaloizilor, radicalii acizi şi ionul OH") se deplasează spre *încă* (electrodul pozitiv) şi se numesc *anioni*.

Mobilitatea ionilor este diferită; ea creşte cu creşterea razei ionului, deoarece la sarcini egale ale ionului învelişul de hidratare este mai mare la ionii cu rază mai mică. Totuşi, valorile mobilităţii ionice sunt de acelaşi ordin de mărime (tabelul 1.6). Excepţie fac ionii

TABELUL 1.6

Mobilităţile unor ioni în soluţii apoase la 18°C, (cmPV HM) 6)

Cailon	*Mobilitate*	*Cation*	*Mobilitate*	*Anion*	*Mobilitate*	*Anion*	*Mobilitate*
H +	325	*Zn2 +*	48	OH"	176	Nor	64
Li +	35	Cd2 +	49	F".	48	col	72
Na +	24	A13 +	41	ci	68	cha coo	36
K +	67	Pb2 +	70	Br	70	PO E".	49
Cs +	71	Cr3 +	47	I	69	C103".	57
NH	68	Mn2 +	46	MnoÎ".	55	aor	67
Cu2 +	44	Fe2 +	47	S04	71	Br Os".	48

	Ag +	56		Fe 3 +	63		SC N	59	I03	35
	Mg2 +	48		CO 2 +	45		Crl >4	74	IO	49
	Ca2 +	54		Ni 2 +	46		Cra 07	47	z”.	72

de hidrogen şi ionii de hidroxil, care au mobilităţi mult mai mari; această comportare se datorează unui mecanism special de conducere a curentului electric de către aceşti ioni.

Analog conductorilor electronici se poate aplica şi electroliţilor *legea* lui o fi m, care defineşte proporţionalitatea dintre curentul ce traversează conductorul (*I*) şi diferenţa de potenţial aplicată la extremităţile lui (*U*):

U – I-B, (1.143)

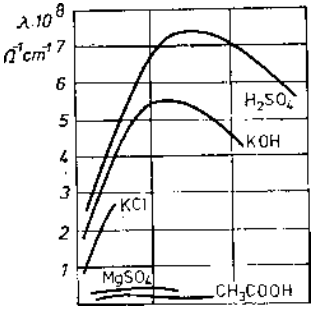
unde *B* este rezistenţa conductorului. În cazul soluţiilor ionice această mărime este variabilă din cauza proceselor ce au loc la electrozi. Pentru a realiza o stare staţionară se utilizează la determinai ea acestei mărimi un curent alternativ ale cărui efecte de electroliză sunt nule. În aceste condiţii rezistenţa conductorului ionic va fi direct proporţională cu lungimea coloanei de lichid cuprinsă între cei doi electrozi (*l*) şi invers proporţională cu secţiunea coloanei (*8*):

(1.144)

Factorul de proporţionalitate (p) este *rezistenţa specifică* sau *rezistivitatea conductorului*. Mărimea inversă a rezistivităţii, caracterizează uşurinţa cu care conductorul este străbătut de un curent şi se numeşte conductibilitate specifică sau *conductivitate* (X);

JL *JL*

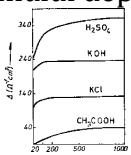
B 8



Conductivitatea reprezintă *cantitatea de electricitate care traversează, într-o secundă, o secţiune a electrolitului egală cu 1 cm², pe o lungime de 1 cm, când diferenţa se potenţial aplicată este de 1 Volt*. Ea depinde de concentraţia ionilor şi de toţi factorii de care depinde şi mobilitatea lor: temperatură, presiune, natura solventului.

Conductivitatea este mult influenţată de concentraţia soluţiei (fig.

—.12); ea creşte cu creşterea concentraţiei, atinge o valoare maximă, după care scade din nou la creşterea acesteia. Poziţia maximului depinde de temperatură şi de natura electro



rm-3

Fig. 1.13. Variaţia conductivităţii echivalente cu diluţia la 18°C.

TABELUL 1.7.

Conductiviităţile echivalente

(Q 1 cm²) ale unor soluţii de electroliţi 0,1 N la 18°C şi 25°C

Electrolitul	*Temperatura*	
	18 °C	25 °C
HC1	35 1	39 2, 32
Iino	30	

3	1		
zo4	23		
	3		
CHG	4,		5,
GOOH	6		2
LICL	82		10
, 4		0, 11	
LIN0	79		
3	, 2		
Li2S	68		
04	, 2		
Na	18		
OH	3		
NaCl	92		11
, O		1, 06	
NaN	87		
OA	, 2		
CH_3	61		72,
COON a	, 1		80
Na2	78		89,
S04	, 4		98
KBR	11		13
	4, 2		1, 39
KI	11		11
	4, O		3, 11
KN0	10		12
3	4, 8		0, 40
CH_3	83		
COOK	, 8		
K_4Fe	53		97,
(CN) 6			87
Csll	11		
	3, 5		
NH_4	3,		
OII	3		

	Mgll	83	97,
2		, 4	10
	Mgă	49	
O.		, 7	
	Call2	88	10
		, 2	8, 47
	Lall3		99,
			1

Îitului. Această comportare se explică prin faptul că la început numărul de ioni creşte proporţional cu concentraţia şi atracţiile interionice sunt slabe; cu cât concentraţia creşte, atracţiile ionice sunt din ce în ce mai puternice şi deşi numărul total de ioni creşte, numărul ionilor activi scade şi deci se micşorează conductivitatea soluţiei. Ţinând cont de această dependenţă, pentru a compara conductivităţii diferiţilor electroliţi trebuie să ne referim la soluţii de concentraţii echivalente. Astfel s-a introdus mărimea *conductivităţii echivalente* (a) *care reprezintă puterea conductoare a tuturor ionilor activi*, *rezultaţi prindisocierea unui echivalent-gram de electrolit*, *dizolvat într-un volum V de solvent*. Ea va fi definită de relaţiile:

A = XF sau A = → (1.146)

O

unde *C* este concentraţie soluţiei

C = – F

În tabelul 1.7 sunt prezentate valorile conductivităţii-echivalente pentru câţiva electroliţi.

Conductivitatea echivalentă creşte cu diluţia (figura 1.13) şi tinde spre o valoare maximă limită în soluţii de diluţie infinită, valoare ce poartă numele de *conductivitate echivalentă limită* (A0). Această valoare este caracteristică fiecărui electrolit, pentru o temperatură dată.

Raportul / = – se numeşte *raport de conductivitate* şi reprezintă A0

un parametru de apreciere a tăriei electroliţilor. În cazul electroliţilor slabi raportul de conductivitate este similar cu gradul

de disociere (o.

— Efectele curentului electric în electroliţi

Un conductor ionic străbătut de un curent electric poate fi supus unor modificări chimice. Se consideră o celulă de electroliză (*1*) ce conţine o soluţie de electrolit, în care au fost cufundate două plăci metalice (*2* şi *3*), legate la o sursă exterioară de curent (*4*) prin intermediul unei rezistenţe variabile (5). Caracteristicile curentului sunt măsurate de ampermetrul (*6*) şi voltmetrul (*7*) montate în circuit (figura 1.14).

Prin introducerea plăcilor metalice în conductorul ionic obţinem interfeţe cu proprietăţi deosebite, numite electrozi. Placa legată la polul pozitiv al sursei se numeşte *anod*, iar cea legată la polul negativ *catod*. La aplicarea unei diferenţe de potenţial între cei doi electrozi ionii migrează spre polii de semn contrar.

Interfaţa metal-soluţie este sediul unor reacţii de transfer se *sarcină* şi anume: *acceptarea de electroni de la anioni* la *electrodul pozitiv şi cedarea de electroni cationilor se către electrodul negativ*.

Reacţiile care implică participarea ionilor şi electronilor se numesc *reacţii electrochimice*. Ele pot fi *reacţii se acceptare* de electroni, adică de *reducere*:

H ++ e → H (1.147)

Cu2 ++ 2 e → Cu (descărcarea metalului la catod)

sau *reacţii se cedare* de electroni, deci de *oxidare*:

CI" → CI + *e* (1.148)

Cu Cu2 + – *2 e* (dizolvarea anodică a metalului)

20 H" → O + HaO + *2 e*

Reacţiile electrochimice sau cum se mai numesc *procesele* se *electrod* sunt deci *fenomene de oxidate şi reducere care apar simultan*, *dar separat la suprafaţa de separare metal-electrolit*.

Îfumărul de electroni transferaţi anodului va fi egal cu numărul de electroni cedaţi ionilor la catod şi astfel soluţia rămâne neutră din punct de vedere electric.

Electronii pot fi uneori primiţi sau cedaţi de ioni sau de substanţe neutre, care nu participă la transportul curentului electric prin soluţie „dar care se găsesc la suprafaţa; metalului (dizolvarea

anodică a metalului etc.).

Reacţiile pur electroch mice menţionate se numesc *reacţii primare se electrod* iar produşii rezultaţi în urma decurgerii lor se numesc *produşi primari* ai reacţiei de electrod. De cele mai multe ori apar interacţiuni între produşii de electroliză, electrolit şi solvent, numite reacţii secundare. Astfel de reacţii secundare pot fi:

— *Dimerizarea produşilor primari*:

2 H→H_2

2 C1→C12 (1.149)

— *Descompunerea produşilor se electroliză*; la electroliza acetatului de sodiu, radicalul acetat format la anod se descompune cu formare de etan şi bioxid de carbon:

2 CH_3COO C_2H6 + 2C02 (1.150)

— *Includerea atomului metalic în reţeaua cristalină* în cazul unei depuneri metalice pe catod.

— *Keaclioiiarea produşilor primari între ei*. De exemplu, la electroliza soluţiei de clorură de sodiu fără diafragmă, clorul degajat la anod difuzează spre catod, acţionează asupra hidroxidului de sodiu format şi dă în funcţie de condiţiile de lucru hipoclorit, clorat sau pereloral.

Cl2 + 2 NaOH → NallO + NaCl + H_2O (1.151)

— *Reacţia produşilor primari cu materialul electrodului*:

20 H-*2 e* – * O + HaO

C (anod) – O → CO (1.152)

co-o → co2

— *Acţiunea produşilor de electroliză asupra electrolitului*. De exemplu, la electroliza unei soluţii de acid azotic, acesta este redus de către hidrogenul degajat la catod:

4 H_2 + HN03 → îfH3 + 3H_2O (1.153)

Reacţiile secundare uneori sunt nedorite dar de multe ori au importante aplicaţii industriale.

Procesul de descompunere permanentă a unui electrolit sub acţiunea curentului electric poartă numele de electroliză. Ea are loc în punctele de discontinuitate, la contactul conductorului ionic cu cel electronic. Pentru a menţine în permanenţă o diferenţă de potenţial

constantă între electrozi, aceştia trebuie alimentaţi de la o sursă de curent, plasată în circuitul exterior.

În regim staţionar trebuie să existe continuitate între curentul ionic şi cel electronic. Cantitatea de electricitate transportată de electroni este egală cu aceea transportată de ioni în soluţie. Sarcinile electrice din soluţie sunt ataşate de particule materiale, deci la electroliză va fi transportată concomitent şi o cantitate de substanţă precis determinată; există deci o legătură strânsă între curentul consumat şi cantitatea de electrolit descompusă. Această dependenţă este redată de *legile* lui Faraday (legile cantitative ale electrolizei) după cum urmează:

— Cantitatea de substanţă (m) ce se transformă la electrod în reacţia primară este proporţională cu intensitatea curentului (I) şi cu timpul (t) în care are loc trecerea sarcinilor prin interfaţă (durata electrolizei):

$m = K \cdot I \cdot l = K \cdot Q$, (1.154)

unde: Q-I-l este cantitatea de electricitate care a traversat electrolitului; K – echivalentul electrochimic, reprezintă cantitatea de electrolit descompusă de unitatea de cantitate de electricitate:

v în m, lirr.

$A = - = -$ (1.155)

$Q \; It$

— Pentru a descompune un echivalent gram din orice substanţă este necesar să treacă prin electrolit aceeaşi cantitate de electricitate (un Parada y).

— F = 96.500 coulombi = 26, 8 amperi-oră. (1.156)

Ţiuind cont de acest postulat, putem exprima echivalentul electrocliimic prin relaţia:

$\frac{A}{zF}$,

$K =$

(1.157)

unde A este masa atomică sau moleculară a elementului, respectiv a compusului chimic ce se descompune: 0 – numărul de electroni ce se schimbă de către fiecare particulă.

Legile lui Faraday sunt cu totul generale; anomaliile care apar,

în multe cazuri se datoresc reacţiilor secundare. De exemplu, depunerea catodică a zincului este însoţită de descărcarea concomitentă a ionilor de hidrogen; proporţionalitatea din relaţia (1.154) se aplică pentru suma celor două reacţii electrochimice paralele. Pentru aceasta este necesară introducerea noţiunii de *randament de curent*, adică fracţiunea de curent folosită util în electroliză. Randamentul de curent (*Re*) poate fi exprimat în două moduri:

— Raportul dintre cantitatea de curent ce trebuie utilizată teoretic (*Qt*) conform legii lui F ar a d a y şi cantitatea de curent practic folosită (*QP*) în electroliză, adică:

$$R_e = \frac{Q_t}{Q_p};$$

(1.158)

— Raportul dintre cantitatea de produs practic obţinută (*mP*) şi cantitatea de produs care ar trebui obţinută conform legii lui Faraday (*m*.), pentru aceeaşi cantitate de curent:

$$R_e = \frac{m_p}{m_t}$$

(1.159)

Randamentul de curent are valoare subunitară (*Re* < 1) şi de obicei se exprimă în procente.

Celulele de electroliză la care randamentul este de 100 %, adică în care electroliza decurge după o singură reacţie primară şi fără reacţii secundare se numesc coulometre sau voltametre. Ele pot servi la determinarea exactă, pe baza legilor lui Faraday a cantităţii de electricitate ce trece prin circuitul, în care au fost înseriate.

Electrod. Potenţial de electrod

Sistemul format dintr-un metal, M (conductor electronic) în contact cu un electrolit (conductor ionic) este denumit *electrod* şi se notează:

M/Soluţie de electrolit.

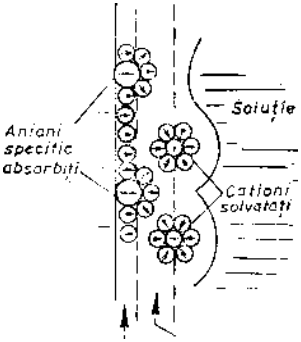
Cele două faze ale electrodului conţin particule încărcate, mobile: ioni şi electroni. În urma rearanjării acestora la interfaţa metal/ soluţie, prin trecerea lor dintr-o parte în cealaltă, cele două faze se încarcă cu sarcini egale şi de semn contrar, regiunea de

interfaţă rămânând în ansamblu neutră din punct de vedere electric; astfel ia naştere un strat format din sarcinile electrice de pe suprafaţa metalului şi din ionii de semn contrar existenţi în soluţie, în imediata vecinătate a suprafeţei de separare, denumit *strat dublu electrochimie* (figura 1.15).

Cauzele care contribuie la formarea stratului dublu la interfaţa metal/soluţie pot fi:

— Electronii în mişcarea lor cvasi-liberă în reţeaua metalică pot ajunge la o distanţă, care se află cu o rază atomică mai spre exterior decât centrele pozitive ale atomilor-ioni; deci apare o aglomerare de electroni la suprafaţa metalului.

— Ionii reţelei metalice aflaţi la interfaţă se hidratează, legătura cu ceilalţi ioni se slăbeşte, se desprind de pe metal şi trec în stratul de lichid imediat vecin (ionizarea metalului), iar pe suprafaţa metalului rămâne un exces de sarcini negative. Concomitent are loc şi procesul invers de descărcare a ionilor



din soluţie pe suprafaţa metalului (descărcarea ionilor):

M + e + toH_2O

— Metalele nobile introduse într-o soluţie care conţine o substanţă capabilă să accepte electroni (*Ox*) şi alta capabilă să cedeze electroni (*Red*) permit transferul electronilor prin interfaţa metal-soluţie conform reacţiei:

Ox + *se red*. (1.161)

Asupra ionilor şi dipolilor din soluţie acţionează forţele de natură electrostatică, exercitate de sarcinile de semn contrar de pe suprafaţa metalului, care tind să le distribuie uniform sub forma

unui condensator plan, precum şi agitarea termică a particulelor, care tinde să le distribuie uniform în soluţie. Ca rezultat al însumării acestor acţiuni, se creează o distribuţie a ionilor de aşa manieră încât concentraţia ionilor de semn contrar cu sarcina suprafeţei metalului creşte pe măsură ce ne apropiem de interfaţă.

Între metalul încărcat cu sarcini de un anumit semn şi soluţia ce conţine ioni de semn contrar ia naştere o diferenţă de potenţial, care a primit denumirea de potenţial de electrod (*E*). Valoarea sa este dată de *relaţia* lui UST e r n's t:

E = *E0* + În *a*, (1.162)

zE

unde: *R* este constanta gazelor (8, 316 volţi, coulombi); *a* – activitatea (concentraţia) ionilor din soluţie (ioni. gram/l); *Z* – valenţa ionului metalic; *E0* – potenţialul normal de electrod, adică potenţialul de electrod în contact cu o soluţie normală a ionilor metalici (*a* = 1). Atunci când electrodul se găseşte în condiţii standard (T = 298 K şi *p* 1 at) mărimea *E0* poartă numele de *potenţial standard*.

Din relaţia (1.162) se observă că potenţialul este funcţie de concentraţia ionilor din soluţie.

Înlocuind în relaţia lui X e r n k t constantele cu valorile lor, operând trecerea la logaritmii zecimali, se obţine pentru temperatura de 298 K următoarea relaţie:

E = *E0* + lga. (1.163)

z

Potenţialul unui electrod este cu atât mai pozitiv cu cât metalul este mai nobil şi cu cât activitatea ionilor metalici în soluţie este mai mare, deci caracterul oxidant al sistemului este mai accentuat. Cu cât potenţialul este mai negativ cu atât sistemul are tendinţa mai pronunţată de a trece din formă redusă în formă oxidată, indiferent că aceasta implică formarea cationilor, descărcarea anionilor sau reacţii redox.

Măsurarea directă a valorii potenţialului unui electrod nu este posibilă. Se poate determina numai valoarea relativă a potenţialului faţă de un *electrod de referinţă* sau *de comparaţie*, care are un

potenţial constant şi cunoscut. S-a ales, convenţional ca *potenţial zero*, *potenţialul normal al electrodului de hidrogen*, care constă dintr-o plăcuţă de platin platinat, saturată cu hidrogen gazos la presiunea de o atmosferă şi cufundată într-o soluţie normală de ioni de hidrogen, (fig. 1.16). Aceasta corespunde următorului lanţ electrochimic:

Pt (Ha, p = lat) /H30 1

Electrodul al cărui potenţial vrem să-i determinăm se cuplează cu un electrod normal de hidrogen prin intermediul unui sifon electrolitic, care permite trecerea ionilor fără amestecarea electroliţilor. Se obţine o pilă electrică a cărei tensiune la borne reprezintă potenţialul electrodului considerat.

Valorile potenţialelor standard astfel determinate sunt trecute în seria tensiunilor sau a potenţialelor normale. Aceasta exprimă ordinea în care metalele sunt capabile să se elimine din soluţie unul pe celălalt (tabelul 1.8). Toate metalele cu potenţial standard negativ deslocuiesc ionul H + dintr-o soluţie de acid 1 *N*, trecând sub formă ionică; deci ele sunt atacate de acizi.

Metalele cu potenţialele pozitive nu dau această reacţie.

Electrodul de hidrogen este foarte greu de preparat şi de menţinut; de aceea, în practică se folosesc electrozi de comparaţie mai comozi şi care au un potenţial constant şi bine definit: electrodul de calomel, electrodul de clorură de argint, electrodul de sulfat de mercur etc.

În tabelul 1.9 sunt prezentate lanţurile electrochimice şi valorile potenţialelor unor electrozi de comparaţie mai frecvent utilizaţi în determinări.

Un electrod este reversibil termo116 Electrodu, norma, dinamic atunci când starea de echilibru hidrogen.

Seria potenţialelor standard de electrod la 25°C

E lectrod	*Proces de electrod*	*E*, V
Li/Li +	Li → Li ++ e	3, 024
Rb/Rb +	Rb → Rb ++ e	2, 925

K/K +	K → K ++ *e*		2,924
Na/Na +	Na → Na ++ e		2,714
Ca/Ca2 +	Ca – + Ca2 ++ 2 e		2,700
Mg/Mg2 +	Mg → Mg2 ++ 2 e		1,866 (18°)
A1/A13 +	Al → Al3 ++ 3 *e*		1,690
Mn/Mn2 +	Mn → Mn2 ++ 2 *e*		1.000
Zn/Zn2 +	Zn → Zn2 ++ 2 e		0,761
Fe/Fe2 +	Fe → Fe2 ++ 2 e		0,441
Cd/Cd2 +	Cd → Cd2 ++ 2 e		0,402
T1/T1 +	ŢI → T1 ++ *e*		0,338
Co/CO_2 +	Co – + CO_2 ++ 2 e		0,283
Ni/Ni2 +	NI → Nia ++ 2 e		0,236
În/Sn2 +	În → Sn2 ++ 2 e		0,140
Pb/Pb2 +	Pb – + Pb2 ++ 2 e		0,126
H, /H +	VaHi → H ++ e		0.00
Zb/Zb3 +	Zb → Zb3 ++ 3 *e*	*	0,200
Bi/Bi3 +	Bi – * Bi3 ++ 3 *e*	*	0,260
Cu/Cu2 +	Cu → Cu2 ++ 2 *e*	*	0,3

Te/Te +	Te Te4 ++ 4 *e*	*	40 0,5 68
I./I	*1 Ut* + *e* – * *I*	*	0,5 36
IIG/Hg2 +	2 Hg – * Hg ++ 2 e	*	0,7 98
Ag/Ag +	Ag → Ag ++ *e*	*	0,7 99
Bra/Br	1/2 Br2 + *e* – + Br	*	1, 066
Cla/Cl	l/2CI2 + *e*p or	*	1, 358
AuzAu3 +	Au → Au3 ++ 3 *e*	*	1, 360
f2/f	l/2F2 + < – F	*	2, 850
S/S2	S + 2 e → S2	*	0,4 80
H_2/OH	*lz*, + OH h2° + *e*		0,8 28
o2/oh	2 OH – *02* + H_2O + 2 e		0,4 01
Ag/Agbr/Br	Ag + Brp Agbr + *e*	*	0,0 711
Ag/Agl/I	Ag + IAgi + *e*	*	0,1 52

TABELUL 1.9

Potenţialele unor electrozi de comparaţie (25°Q

Electrod	*Poten (ial,* V (fa/ă *de electrodul normal de hidrogen*)
Hg/Hg2CI2/K	— 0,2444

CL *sat*	
Hg/Hgjiljj/KCL 1 *N*	— O.28C1
Hg/Hg2CyKCI 0,1 *N*	— 0,3337
Hg/HgO/Ba(OH) 2 *sat*.	— 0,1462
Hg/HgO/Ca(OH) a *sat*.	— 0,1923
Ag/Agll/HCL, aHC1 = 1	— 0,2224
Hg/Hgă04/H_2S04, aHas04 = 1	— 0,6156

Între metal şi soluţia în care este cufundat poate fi atinsă în orice stadiu. Se cunosc mai multe tipuri de electrozi reversibili.

Electrozii reversibili în raport cu cationul sunt formaţi dintr-un metal cufundat în soluţia ionilor săi:

Ag/AgJSTOG sau Ag/Ag +; Cu/Cuă04 sau Cu/Cu + 2.

În aceeaşi grupă intră electrodul de hidrogen într-o soluţie acidă: Pt (H_2 y = lat) /H_2S04 sau H_2/H +.

Electrozii reversibili în raport cu anionul constau dintr-un metal cufundat într-o sare a sa insolubilă şi în contact cu soluţia unei sări având anionul comun cu sarea insolubilă, de exemplu:

Ag/Agll/KCL; Hg/Hgall8/KCL; Hg/Hg2S04/K_2S04.

Aceşti electrozi se comportă ca şi cum ar fi reversibili în raport cu anionul comun (CIsau SOF), au potenţiale stabile şi se folosesc în calitate de electrozi de comparaţie. În această categorie sunt grupaţi electrozii formaţi dintr-o placă de platin platinat, saturată cu un gaz şi cufundată în soluţia ce conţine ionii gazului respectiv:

Ola/KCL sau C12/C102/KOH sau 02/0H

Electrozii se oxiăo-rcăucere sunt constituiţi dintr-un metal inatacabil (platin sau aur), cufundat într-o soluţie care conţine un sistem ox ido-i educator:

Pt/Fe2 + /Fe3 + Pt/Sn2 + /Sn4 +.

Atât donorul cât şi acceptorul de electroni se află în soluţie; electrodul metalic joacă rolul de simplu conductor, schimbul de electroni realizându-se prin intermediul lui.

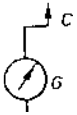
— Pile electrice

Pilele electrice sunt *dispozitive în care energia chimică este transformată în energie electrică*, formate din două conductoare electronice (metale) reunite prin unul sau mai multe conductoare ionice (soluţii de electrolit). Se mai numesc şi elemente galvanice.

6-o. 170

Diferenţa dintre potenţialele metalelor (electrozilor), când circuitul este deschis, reprezint;». *tensiunea electromotoare a pilei*:

$T = E + -$ (1.164)



Tensiunea electromotoare a pilelor electrice nu poate fi măsurată cu un voltmetru obişnuit, deoarece apar erori mari, datorită pe de o parte rezistenţei interioare mici a voltmetrului în comparaţie cu rezistenţa interioară a pilei iar pe de altă parte trecerii, în timpul determinării a unui curent prin elementul galvanic, care polarizează, electrozii. Se utilizează *metoda compensaţiei* sau *opoziţiei* al cărui montaj schematic este prezentat în figura 1.17. Printr-un fir metalic calibrat şi omogen, de mare rezistenţă [*MN*), un acumulator (*Ac*) menţine o diferenţă de potenţial (*TAC*) cunoscută. Pila de măsurat (*P*) este legată cu un pol la firul de rezistenţă mare, iar cu celălalt la un galvanometru (*G*) şi în continuare la un cursor mobil (*C*), astfel ca propria tensiune electromotoare să se opună tensiunii acumulatorului (se montează în opoziţie, adică polul de acelaşi semn al pilei la polul de acelaşi semn al acumulatorului). Cu ajutorul cursorului se caută o poziţie pentru care galvanometnil nu mai indică trecerea curentului electric; în această poziţie tensiunea electromotoare a pilei (*Tp*) este echilibrată de căderea de potenţial debitată de acumulator pe rezistenţa *MC*, proporţională cu lungimea firului. Se pot scrie deci următoarele proporţii:

În practică, tensiunea electromotoare se măsoară cu ajutorul unor potenţiometre, care indică direct valoarea acesteia (fig. 1.18).

Se compară tensiunea pilei cu o tensiune etalon debitată de o pilă a cărei tensiune este constantă în timp şi cunoscută, prin intermediul unor rezistenţe calibrate, alimentate de un acumulator.

În ultimul timp se utilizează aparate mai comode, voltmetrele electronice, care au o precizie satisfăcătoare şi permit măsurarea continuă a tensiunii. Se introduce tensiunea de măsurat în circuitul de grilă al unei triode; modificându-se prin aceasta potenţialul grilei, se modifică şi curentul anodic. Prin etalonare, galvanometrul care măsoară acest curent poate indica direct valoarea tensiunii electromotoare.

În pilă, la cei doi electrozi au loc reacţii eterogene de oxido-reducere; la polul negativ are loc reacţia de oxidare (anod), iar la polul pozitiv are loc reacţia de reducere (catod), adică invers ca la electroliză.

Din punct de vedere al reversibilităţii între energia chimică implicată în reacţie şi energia electrică generată, *pilele electrice* se împart în *reversibile şi ireversibile*.

Pilele reversibile *revin la starea iniţială, când sunt străbătute de un curent puţin superior celui debitat depilă şi în sens opus* tei. Un exemplu de pilă reversibilă este *pila* Daniel-Iacobi cu următorul lanţ electrochimic:

—) Zn/Znă04/Cuă04/Cu (+).

Pila este formată dintr-un electrod de zinc, cufundat într-o soluţie de sulfat de zinc şi un electrod de cupru imersat în sulfat de cupru, ambele soluţii de concentraţie 1 *N* şi despărţite printr-o diafragmă poroasă.

Reacţiile de electrod, generatoare de curent, sunt:

la anod: Zn → Zn2 ++ 2 *e la catod*: Cu2 ++ 2 *e* → Cu (1.166)

reacţia totală:

Zn – f-Cuă04 → Znă04 + Cu (1.167)

Tensiunea electromotoare a *pilei* Daniel-Iacobi este de 1, 092 Y.

În pilele reversibile *reacţia chimică începe atunci când se*

închide circuitul exterior.

Tot în grupa pilelor reversibile intră *pilele cu gaz*; de exemplu, pila oxigen-hidrogen:

—) Pt (H_2) / soluţie acidă sau alcalină /Pt (02) (+)

La 25°C şi presiunea atmosferică, tensiunea electromotoare a acestei pile este de 1, 2 volţi.

O *pilă reversibilă de oxido-rcăucere* este formată din doi electrozi redox, legaţi între ei printr-un conductor ionic. De exemplu:

—) Pt/FeS04/K_2S04/KMn04/Pt (+)

Pilele se concentraţie dau o tensiune electromotoare fără o transformare chimică, *pe baza unui transport se materie* din soluţia mai concentrată la cea diluată. O astfel de pilă este formată din doi electrozi metalici identici, introduşi în soluţii ale aceleiaşi sări însă la concentraţii diferite şi separate printr-un perete poros sau legate printr-un sifon electrolitic:

(+) Ag/ AgâT03 lâf/Agâtf030,001 N/Ag (–).

Tensiunea debitată de această pilă este însă mică.

Pilele ireversibile *nu revin la starea iniţială când sunt străbătute de un curent exterior în sens invers*. Un exemplu este *pila* Y o 11 a, formată din lanţul electrochimie:

—) Zn/H_2S04/Cu (+)

Când pila debitează curent zincul se dizolvă şi pe cupru se descarcă hidrogen:

la anod: Zn → Zn2 ++ 2 e

(1.168)

la catod: 2 H + 4 – 2 e → H_2

reacţia totală este:

Zn + H_2S04 Znă04 + H_2 (1.169)

În pilele ireversibile *reacţia electrochimică are loc spontan*, *fără închiderea circuitului electric*, numai la contactul electrozilor cu soluţia.

Valoarea practică a unei pile este determinată de caracteristicile sale electrice: tensiunea electromotoare, rezistenţa interioară, capacitatea pilelor (cantitatea de electricitate care poate fi dată de pile în anumite condiţii), autodescărcarea pilelor. Se

folosesc pile capabile să dea capacităţi şi tensiuni mai ridicate, să fie transportabile uşor şi să fie confecţionate din materiale cât mai ieftine.

Pila Leclanche (cu depolarizant Mnoa) are anod de zinc şi catod de cărbune, iar ca electrolit, o soluţie de clorură de amoniu şi clorură de zinc, fixată într-o pastă absorbantă:

—) Zn/Znlla-NH_4Cl/C-Mnoa (+)

Bioxidul de mangan (Mnoa) serveşte ca depolarizant catodic şi este tasat bine în jurul barei de grafit (C).

Această pilă are o tensiune electromotoare de 1, 5 volţi.

Pilele de combustie sunt sisteme electrocliimice care produc oxidarea unui combustibil şi conversia directă a unei fracţiuni importante de căldură în energie electrică. Printre cei mai obişnuiţi combustibili sunt hidrogenul, alcoolul metilic (CH_3OH), hidrazina (N_2H4), hidrocarburile, oxidul de carbon (CO) iar ca oxidant oxigenul pur sau aerul atmosferic. Cea mai studiată şi mai răspândită este pila hidrogen-oxigen, în care au loc reacţiile invers ca la electroliza apei:

(+) 2 Ha → 4 H ++ 4 *e*

(1.170)

—) Oa + 4 H ++ 4 *e* – * 2 HaO

Acest tip de pilă a servit ca sursă de energie electrică şi de apă pentru rachetele Gemini şi Apollo trimise în cosmos.

Acumulatoarele (pilele secundare) sunt acele *pile capabile să înmagazineze energie electrică*; substanţele lor active pot fi readuse la starea iniţială prin trecerea unui curent electric exterior în sens invers (încărcare), după ce acumulatorul a debitat o cantitate de energie electrică (descărcare).

Acumulatorul acid (de plumb) este o pilă reversibilă formată dintr-un electrod de plumb şi unul de bioxid de plumb, cufundaţi într-o soluţie de acid sulfuric: – Pb/H_2S04/Pb02 +.

În timpul descărcării, polul pozitiv este redus la sulfat de plumb şi polul negativ este oxidat la sulfat de plumb (dubla sulfatare). În timpul încărcării, electrozii sunt readuşi la starea iniţială. Reacţiile chimice care se produc în timpul încărcării şi

descărcării pot fi reprezentate prin reacţia generală:

Dfiscârc e

Pb + Pb02 + 2 H_2S04 7 2 Pbă04 + 2 H_2O (1.171)

Încărcare

Tensiunea electromotoare a acumulatorului de plumb este de 2, 01 – 2, 06 volţi. Ba scade pe măsură ce se descarcă acumulatorul. Atunci când se atinge valoarea de 1, 83 volţi, acumulatorul trebuie reîncărcat.

Acumulatorul alcalin (fiernichel) are următorul lanţ electrochimic: + Ni203 3H_2O/KOH/Fe.

Reacţia chimică globală care are loc este:

m203 – 3H_2O 4 – Fe → 2 Ni (OH). 4 – FefOHL (1.172)

Încărcare

Se observă că spre deosebire de acumulatorul de plumb, aici electrolitul nu ia parte la reacţiile de încărcare şi descărcare. Tensiunea electromotoare a acestui acumulator este de 1, 35 volţi. Are durată mai mare decât acumulatorul de plumb şi este mai robust decât acesta.

— Polarizarea

La introducerea unui metal într-un electrolit are loc un transfer de ioni şi electroni între cele două faze, în ambele sensuri:

M M ++ *ze*, (1.173)

H

unde *ia* este densitatea curentului anodic, proporţională cu viteza procesului de ionizare şi *ic* – densitatea curentului catodic, proporţională cu viteza procesului de descărcare. Ca urmare a acestor procese, apare un strat dublu electrochimic şi se stabileşte un echilibru dinamic, la care schimbul la interfaţă nu încetează ci decurge cu viteze egale în ambele sensuri *ia* = *ic*.

Cantitatea de electricitate care participă în unitatea de timp la această reacţie de echilibru se numeşte *densitatea curentului de schimb* şi se notează cu *i0*:

Io – ia – ic (1.174)

Datorită egalităţii densităţii curentului parţial anodic şi a densităţii curentului parţial catodic, în exterior nu apare niciun

curent. Echilibrul din sistem este caracterizat printr-o anumită densitate de sarcină la interfaţa metal/electrolit şi deci de o anumită diferenţă de potenţial, numită *potenţial de echilibru sau reversibil* (*Ee*).

Pentru ca o reacţie electrochimică să aibă loc trebuie ca să fie create condiţiile pentru realizarea schimbului de electroni între ioni şi suprafaţa metalică. Procesul de descărcare a unui ion cuprinde mai multe etape: transportul ionului spre interfaţă, transferul de sarcină, reacţii ce preced sau urmează transferului. Pentru a se asigura o anumită viteză de desfăşurare a reacţiei electrochimice trebuie ca fiecare din etapele enumerate să decurgă cu o viteză convenabilă, în realitate, una sau mai multe etape pot fi lente şi este necesar să fie dat sistemului un surplus de energie electrică din exterior; acest fapt determină deplasarea potenţialului de electrod de la valoarea sa de echilibru. Compensarea curenţilor parţiali încetează şi prin electrod se scurge un curent, a cărui valoare este dată de suma algebrică a curenţilor parţiali. Astfel, în cazul în care electrodului i se imprimă un curent anodic avem:

1.7. = *ia-le Ea>Ec* – /) – *Ea* – *Ee* (1.175)

Iar pentru un curent catodic relaţia devine:

1.1.7. = *ic* – *ia Ec <Ee* v] = *Ee* – *Ec*. (1.176)

Polarizarea (ti) reprezintă deci complexul de fenomene care determină abaterea potenţialului de electrod de la valoarea sa de echilibru.

La polarizări destul de puternice capătă semnificaţie numai câte un curent parţial, celălalt fiind neglijabil:

Proces anodic *i* = *ia*; Proces catodic *i* = *ic*

T a f e 1 a stabilit pe cale experimentală următoarea corelaţie între densitatea curentului exterior şi polarizaţie (supratensiune):

— *a* + *bigi* (1.177)

undea este o constantă ce depinde de natura metalului şi este numeric egală cu supratensiunea pentru *i* = lA/dm2; *b* – o constantă comună pentru toate metalele; reprezintă *panta dreptei* T a f e 1.

Fig. 1.19. Dependenţa densităţii curentului anodic, a curentului catodic şi a curentului exterior de supratensiune.

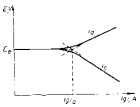


Fig. 1.20. Variaţia supratensiunii în funcţie de logaritmul curenţilor parţiali.

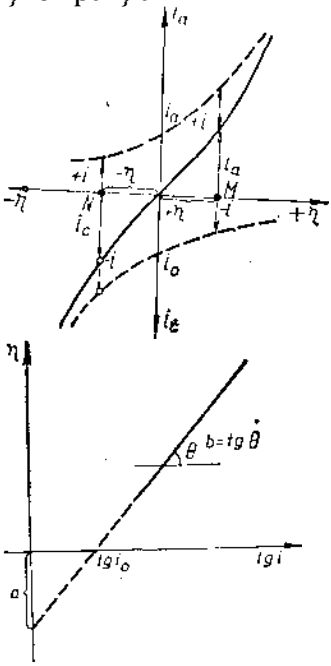


Fig. 1.21. Dependenţa supratensiunii de densitatea de curent (*dreapta* T a f e I).

În figura 1.19 este prezentată variaţia densităţii curenţilor parţiali (curbele punctate) şi a densităţii curentului total (curba continuă), în funcţie de supratensiune. Punctele de intersecţie ale densităţilor curenţilor parţiali cu ordonata (r; = O) dau valoarea densităţii curentului de schimb. Deplasând potenţialul în *31*, procesul devine preponderent anodic iar în punctul N-avem un proces catodic.

Aceeaşi dependenţă poate fi reprezentată şi în coordonate semilogaritmice (fig. 1.20). Extrapolând porţiunea rectilinie a curbelor până la 7] = O (*Ee*) se obţine pe abscisă valoarea densităţii curentului de schimb (i0).

Asemenea curbe care reprezintă relaţia densitate de curentpotenţial sau supratensiune se numesc *curbe de polarizare*.

Numai curentul total *I* poate fi determinat experimental. De aceea, de multe ori se utilizează reprezentarea grafică a relaţiei lui T a f e 1 (1.177) care este redată în figura 1.21. Prin extrapolarea dreptei până când intersectează abscisa (rj = O) se obţine densitatea curentului de schimb, iar intersecţia cu ordonata dă valoarea constantei a.

În funcţie de etapa a cărei viteză este determinantă pentru reacţia de electrod, avem următoarele *tipuri se supratensiune*: *de difuzie*, *de transfer se sarcină*, *se reacţie*, *de cristalizare*. În realitate, orice supratensiune este rezultatul însumării mai multor genuri de polarizare.

2.

COROZIUNEA METALELOR ŞI ALIAJELOR

1.2.3. Importanţa economică a coroziunii

Coroziunea reprezintă *fenomenul de distrugere parţială sau totală a materialelor în general şi a metalelor în special*, *în urma unor reacţii chimice şi electrochimice*, care au loc prin interacţiunea cu mediul ambiant. Ea poate fi privită ca o *reacţie eterogenă redox* ce se produce din cauza instabilităţii termodinamice a metalului în mediul dat – reacţie în care metalul este oxidat iar nemetalul redus.

Metalele din care sunt confecţionate utilajele supuse coroziunii au un nivel energetic ridicat, deoarece pentru obţinerea lor din minereuri s-a cheltuit o cantitate importantă de energie. Coroziunea este deci un proces natural, o tendinţă firească a metalelor de a reveni la o stare energetică coborâtă, dar un fenomen dăunător, care produce pagube imense în toate ramurile economiei mondiale. Se apreciază că peste 10% din producţia mondială de metale este definitiv pierdută sub acţiunea corozivă a mediului înconjurător. În afara acestor pagube, apar cheltuieli suplimentare pentru recondiţionarea şi înlocuirea pieselor corodate, producţii compromise în urma contaminării cu produse de coroziune, cheltuieli care au consecinţe nedorite asupra indicilor economici. Uneori, datorită distrugerii accelerate a unui aparat se produc

pierderi de vieţi omeneşti. În scopul înlăturării sau diminuării acestor neajunsuri este necesar ca specialiştii din toate domeniile de activitate să cunoască esenţa fenomenelor de coroziune şi metodele de combatere a acestora.

Ţara noastră, aflată în plină dezvoltare industrială resimte şi ea efectele negative ale acestui flagel. Intensificarea procedeelor industriale presupune utilizarea temperaturilor şi presiunilor înalte, a mediilor agresive şi a vitezelor mari de circulaţie, punând noi cerinţe în ceea ce priveşte metodele de combatere a coroziunii. Au fost obţinute realizări importante în domeniul protecţiei anticorosive, dintre care: elaborarea de aliaje cu rezistenţă ridicată în diferite condiţii de exploatare, aplicarea metodelor electrochimice de protecţie a conductelor şi cablurilor subterane şi a construcţiilor marine, îmbunătăţirea calităţii acoperirilor protectoare.

1.2.4.

Clasificarea proceselor de coroziune

Procesele de coroziune pot fi clasificate după mai multe criterii. După *mecanismul de desfăşurare* a procesului deosebim două feluri de *coroziune*: *chimică şi electrochimică*.

Coroziunea chimică presupune reacţia mediului agresiv (gaze la temperatură înaltă, soluţii de neelectroliţi) cu metalul, fără să apară un transfer de sarcină electrică.

Coroziunea electrochimică apare la contactul metalului cu soluţii de electroliţi şi se caracterizează prin apariţia unui curent electric în timpul procesului distructiv.

După *distribuţia atacului pe suprafaţa metalului* (fig. 2.1) coroziunea poate fi generată (*1, 2*) şi localizată (*3 – 9*). Coroziunea este uniformă (*1*) când distrugerea afectează întreaga suprafaţă pe aceeaşi adâncime, pe când coroziunea neuniformă (2) este concentrată numai pe anumite porţiuni de suprafaţă, care pot fi mai mari – pete de coroziune – (*4, 5*) sau foarte mici, de câţiva milimetri – pittinguri (*6*), când metalul se distruge în adâncime.

În raport cu *structura metalului* întâlnim coroziunea *intercristalină* (*7*), *transcristalină* (*8*) şi *selectivă* (*3*).

Tipul de coroziune, caracterizat prin forma, întinderea şi viteza

de reacţie va fi determinat de natura metalului şi a soluţiei agresive.

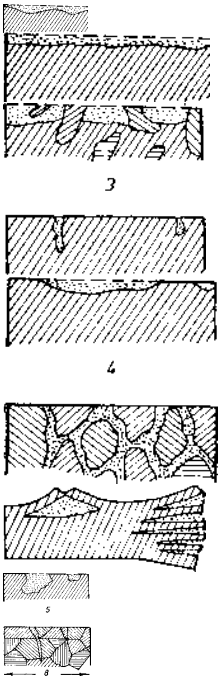


Fig. 2.1. Tipurile de distrugeri corozive:

1 – 2 generală; *3 – 9* localizată; *1* – uniformă; 2 – neuniformă; 3-structural selectivă; 4-prin pete; 5-plăgi de coroziune; 5 – punctiformă; 7 – intercristalină; 8-transcristalină;

9-sub suprafaţă.

(le proprietăţile fizice şi chimice ale produşilor de reacţie şi de condiţiile în care are loc atacul (temperatură, presiune, viteză de curgere etc.). De exemplu, aluminiul se corodează în soluţii apoase sub 100°C în pitting, între 190 – 250°C se corodează uniform, iar peste 250°O apare coroziunea intercristalină.

Atacul localizat în puncte (pitting) se produce la metalele şi aliajele pasivabile ca: aluminiu, magneziu, crom, oţeluri inoxidabile, aliaje fero-crom, atunci când nu sunt complet protejate de pelicule protectoare.

Coroziunea intercristalină (intergranulară) se caracterizează prin distrugerea preferenţială a limitelor dintre cristalele metalului.

Produsele de coroziune rămân în interiorul metalului şi îi slăbesc coeziunea în aşa măsură încât pierderi foarte mici în greutate, practic neînsemnate, pot reduce simţitor rezistenţa mecanică a piesei şi aceasta poate ceda la cea mai mică solicitare. Acest tip de coroziune apare la aliajele cu structură de soluţie solidă (aliaje de aluminiu, oţel inoxidabil 18 – 8), ca urmare a modificărilor chimice ce se produc în urma tratamentelor termice, a sudurii sau a regimului incorect de călire. Din figura 2.2, în care este prezentată influenţa modului de călire asupra rezistenţei la rupere a duraluminiului se observă că numai călirea în apă rece nu a provocat *70* coroziunea intercristalină, deci micşorarea rezistenţei la rupere este mai mică.

60 la îmbinarea prin sudură a construcţiilor din oţel cromnichel are loc o separare a 50 carburii de crom, în zona imediat vecină cusăturii. Zonele marginale ale cordonului de 40 sudură, sărăcite în crom, element de rezistenţă chimică devin sensibile la acţiunea *30* – agentului agresiv, în special a acizilor mine rali puternici, a acidului acetic, a amestecului sulfonitric, a solvenţilor cloruraţi şi a ţiţeiurilor brute. În figura 2.3 este prezentat domeniul de apariţie a coroziunii intercristaline în funcţie de concentraţia acidului sulfuric şi de temperatură.

Coroziunea intercristalină a aliajelor de aluminiu se explică prin distrugerea compuşilor intermetalici Alalu, MgZn etc. care se separă la temperaturi înalte la limita intercristalină, fie atunci când se procedează la

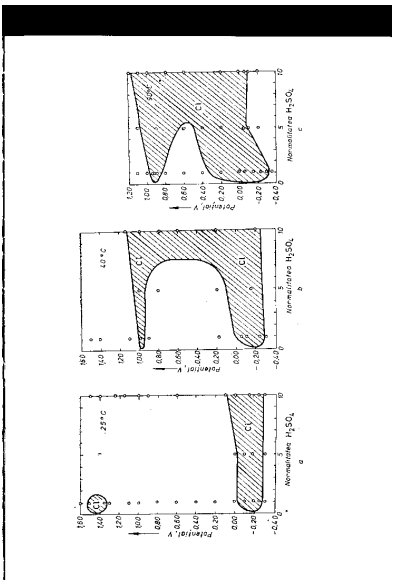


Fig. 2.3. Coroziunea intercristalină a oţelului inoxidabil Cr-Ni 18 – 1 zân acid sulfuric de diferite concentraţii, la:

0 – 25°C; *b* – 40°C; e – 90°C.

uscarea peliculelor protectoare de lac şi vopsele, fie la întărirea căptuşelilor organice aplicate, fie în timpul exploatării utilajului la temperaturi ridicate.

Reducerea sensibilităţii oţelurilor inoxidabile la coroziunea intercristalină se realizează în mai multe moduri: regenerarea, ecruisarea prealabilă la rece, scăderea conţinutului de carbon sub 0,02%, adăugarea de elemente avide de carbon (titan sau niobiu) care formează carburi insolubile etc. *Coroziunea transcristalină* reprezintă procesul de distrugere fisurantă a metalelor, perpendicular pe direcţia tensiunilor interne reziduale, prezente în piesele metalice în urma prelucrării mecanice şi a tratamentelor termice. Acest tip de coroziune apare la aliaje de magneziu şi la unele oţeluri inoxidabile.

În cazul *coroziunii selective* se distruge în special un anumit constituent al aliajului metalic. Un exemplu este dezincarea alamei în mediu acid, când suprafaţa aliajului se acoperă cu un strat roşietic de cupru fin pulverizat precum şi dealuminarea bronzurilor.

Dintre tipurile prezentate cele mai periculoase sunt coroziunea în pitting şi coroziunea intercristalină; adesea ele nu modifică sesizabil aspectul exterior al metalului, piesa putându-se distruge aproape pe neaşteptate. În figura 2.4, este prezentată influenţa diferitelor tipuri de coroziune asupra proprietăţilor mecanice ale duraluminiului.

1.2.5. Indici de apreciere a coroziunii

Rezistenţa la coroziune a metalelor în diverse medii agresive se apreciază prin indici de coroziune, dintre care cei mai importanţi sunt: indicele gravimetric şi indicele de penetraţie.

Indicele gravimetric reprezintă variaţia greutăţii probei (Am) ca rezultat al coroziunii, în unitatea de timp (*t*) şi pentru unitatea de suprafaţă (*8*):

O *t*

Indicele de penetraţie (*P*) reprezintă adâncimea medie a penetraţiei produsă de coroziune în masa metalului şi este dat de relaţia:

p Jjă! L 8) 76; (2.2)

p în care: *Veor* este indicele gravimetric, g/în2-h; p – densitatea metalului, g/cm^3; 8 760 – numărul de ore într-un an.

Indicele de coroziune *P* este corelat cu o scară convenţională de rezistenţă a metalelor la coroziune (tabelul 2.1) dând astfel indicaţii orientative asupra oportunităţii utilizării unui metal sau a unui aliaj ca material de construcţie, pentru un mediu coroziv dat. În acest caz, indicele exprimă micşorarea medie a grosimii metalului supusă coroziunii, în condiţii standardizate, în unitate de timp (mm/an).

Astfel, la dimensionarea utilajului chimic se are în vedere ca indicele de coroziune să nu depăşească în general 0,1 mm/an. La utilajul din metal feros nealiat se pot admite indici de coroziune până la 0,2 mm/an. În general, se consideră că durata de funcţionare a unui

Grupa de	*Indice*	*Grupa*	*Pierdere de greutate*, mm/an				
			oţel	Cu şi aliaje	Ni şi aliaje	Al şi aliaje	Mg şi aliaje

rezistentă	*coroziune*, mm/an		carbon, fontă				
Perfect rezistent	0,001	1	0,0009	0,001	0,001	0,00012	0,003
Foarte rezistent	0,001	*2*	0,0009	0,001	0,001	0,0003	0,002 – 0,01
	0,005		0,0045	0,0051	0,005	0,0015	
	0,005	3	0,0045 – 0,009	0,0051 – 0,01	0,005 – 0,001	0,0015 – 0,003	0,01 – 0,02
	0,010						
Rezistent	0,01	4	0,009	0,01	0,01	0,003	0,02
	0,05		0,045	0,051	0,05	0,015	0,10
	0,05	5	0,045 – 0,09	0,051 – 0,10	0,05 – 0,10	0,015 – 0,031	0,1 – 0,2
	0,10						
Rezistenţă scăzută	0,5	6	0,09 – 0,45	0,10 – 0,51	0,10 – 0,50	0,031 – 0,154	0,2 – 0,10
	0,5 – 1	7	0,45 – 0,9	0,51 – 1,02	0,5 – 1,0	0,154 – 0,310	0,10 – 0,20
Puţin rezistent	1 – 5	8	0,9 – 4,5	1,02 – 5,1	1 – 5	0,31 – 1,54	0,20 – 1
	5 – 10	9	4,5 – 9	5,1 – 10	5 – 10	1,54 – 2	1 – 2

Nerezistent	10	10	9,1	10, 2	10	10	3, 10 3	2

TABELUL 2.1

utilaj chimic este în mod normal de zece ani, iar pentru recipienţii sub presiune utilizaţi pentru operaţiile fizice este de aproximativ 15 ani.

În cele ce urmează se vor prezenta bazele teoretice ale coroziunii şi mecanismul ei de acţiune.

1.2.6. Coroziunea chimică

Coroziunea chimică reprezintă procesul de distrugere a metalelor şi aliajelor în urma reacţiilor eterogene, ce se desfăşoară la suprafaţa acestora în contact cu un gaz coroziv, la temperatură ridicată sau în iieelectroliţi.

Cazuri tipice se coroziune chimică sunt considerate procesele de *oxia – are a metalelor şi aliajelor la temperaturi* peste 100°C, adică în condiţii în care apa lichidă nu este prezentă în mod obişnuit.

Produsele de coroziune (oxizi, sulfaţi, cloruri etc.) rămân de obicei la interfaţa metal/mediu agresiv, formând aşa-numitele *pelicule se coroziune* –, proprietăţile lor influenţează desfăşurarea ulterioară a procesului, ele putând proteja sau nu metalul.

1.3.6. Caracteristicile peliculelor de coroziune

O peliculă de o anumită grosime, stabilă, aderentă, compactă, continuă şi lipsită de pori sau fisuri poate frâna, într-o măsură mai mare sau mai mică distrugerea materialului metalic pe care s-a format.

Peliculele trebuie să aibă o anumită grosime pentru a fi protectoare. Totuşi, grosimea peliculei nu poate depăşi o anumită valoare, peste care apare pericolul de a fi uşor distrusă.

Există *pelicule subţiri*, invizibile (până la 400 A), putând consta chiar dintr-un strat monomolecular de oxid, cum se formează pe suprafaţa aluminiului.

Peliculele se grosime încăie (400 – 5.000 A) sunt invizibile cu ochiul liber dar pot apărea colorate datorită efectelor de

interferenţă a luminii; pe suprafaţa fierului încălzit în condiţii variate de temperatură şi de timp se formează pelicule de grosimi şi colorații diferite.

Pelicule groase (peste 5.000 A) sunt vizibile cu ochiul liber; pe suprafaţa fierului la temperaturi peste 900°C apar pelicule care pot atinge grosimea de un milimetru.

Grosimea peliculei nu caracterizează în suficientă măsură calităţile ei anticorosive.

Peliculele de oxid sunt *continue* şi deci *protectoare* atunci când volumul oxidului rezultat (Fm) este cu puţin mai mare decât volumul metalului din care provine (FM), adică *VmxovlVM* 1. Atunci când acest raport este subunitar, peliculele sunt discontinue, afinate, poroase, penetrabile pentru oxigen, deci neprotectoare.

Peliculele trebuie să prezinte *proprietăţi mecanice* superioare pentru ca să reziste la solicitările la care este supusă suprafaţa metalică pe care s-au format, solicitări impuse de condiţiile de exploatare.

1.3.7. Termodinamica coroziunii chimice în capitolul precedent s-a arătat că o reacţie chimică este posibilă atunci când entalpia liberă a sistemului în condiţii izobar-izoterme (*AG*) scade. Deci, din punct de vedere *termodinamic*, *coroziunea unui metal este posibilă când este îndeplinită condiţia*: *AG* < O.

Oxidarea metalelor în aer la temperatură ridicată se desfăşoară conform ecuaţiei generale:

xM + y (202 M*Oa (2.3)

Sensul acestei reacţii depinde de raportul în care se găsesc presiunea parţială a oxigenului (Po2) Şi presiunea de descompunere a oxidului metalic (*Puxo*, *j*) la temperatura dată. Sunt posibile trei cazuri:

— Coroziunea metalului este termodinamic posibilă atunci când

— P O o *P* M; Oy.

— Oxidul nu este stabil atunci când Po2<Pm, o;

— În sistem se stabileşte un echilibru la egalarea celor două presiuni Po2 = *Puxoy*-Rezultă că *pentru a micşora probabilitatea de*

desfăşurare a coroziunii chimice a unui metal sau aliaj metalic, trebuie asigurată o *presiune parţială a oxigenului mai mică* decât *presiunea de descompunere a oxidului metalic*.

În tabelul 2.2 sunt prezentate valorile presiunilor de descompunere pentru câţiva oxizi metalici, la diferite temperaturi.

6-o. 170

Tensiunile de descompunere a unor oxizi metalici

Temperatura °C	Tensiunea de descompunere, at			
	2 Ag20 l4 Ag + 02	2 I e02 Fe + 02 j 2 Cu20J±4 Cu + Oa		2 Znoj±2 Zn + 02
300	8, 4 10 – 5			
400	6, 9 Î01			
500	25, O		0,56 IO-30	1, 3 10” 6S
600	360, O	5, 1 IO-42	8, O 10” 21	4, 6 IO-66
1.000		2, O IO-22	1, 5 10 u	7, 1 IO” 21
1600		2, 8 IO” 10	1, 8 10 – 4	1, 4 10 – 16
2000		1, 6 IO-7	4, 4 101	9, 5 10 – 12

1.3.8. Cinetica coroziunii chimice

Procesele de coroziune în gaze sunt guvernate de legile cineticii chimice ale reacţiilor eterogene. Bezistenţa metalelor depinde de proprietăţile protectoare ale peliculelor formate, deci *viteza coroziunii chimice este condiţionată de legile de creştere a peliculelor de coroziune* (fig. 2.5). În funcţie de aceste legi există următoarele grupe:

— Metale care se oxidează după *o lege liniară* (*1*) cu viteză constantă în timp, descrisă de ecuaţia:

= *K* sau *y* = *Ki*, (2.4)

d *t* unde *y* este grosimea peliculei; *t* – timpul de oxidare; *K* – constantă de viteză.

Aceste metale nu pot forma pelicule protectoare, fie că acestea nu sunt continue, cum este cazul metalelor alcaline, fie că produsele de oxidare sunt volatile, cum se întâmplă în cazul vanadiului, molibdenului, iridiului şi osmiului.

— Metale care se oxidează după *legea parabolică*:

— sau *y** = *Ki*. (2.5) d *t y*

Pe suprafaţa lor se formează pelicule continue, protectoare. În acest mod se oxidează fierul în intervalul de temperatură 500 – 1 100°C şi cuprul între 300°C şi 1.000°C.

— *Legea logaritmică de creştere a peliculelor* (*3*) corespunde metalelor care se oxidează cu viteze foarte mici, pe suprafaţa lor formându-se pelicule protectoare:

= – sau v – În *Ki*. (2.6)

d *t ey*

Această lege descrie oxidarea aluminiului, cromului, siliciului şi zincului, la diverse temperaturi, precum şi a numeroaselor altor metale, la temperatură scăzută. Aceste metale dau pelicule oxidice termorezistente, fapt care determină utilizarea lor ca adaosuri pentru obţinerea oţelurilor speciale refractare.

1.3.9. Factorii care influenţează coroziunea chimică

Procesul coroziunii chimice este influenţat de numeroşi factori, care caracterizează metalul, mediul coroziv şi condiţiile de desfăşurare a atacului asupra metalului.

Natura metalului determină atât stabilitatea termodinamică cât şi proprietăţile peliculei de oxid ce se formează pe suprafaţa sa. Metalele ca aurul, platina, cuprul, argintul sunt stabile în aer şi oxigen. Totuşi, prin încălzire, oxizii lor tind să se descompună.

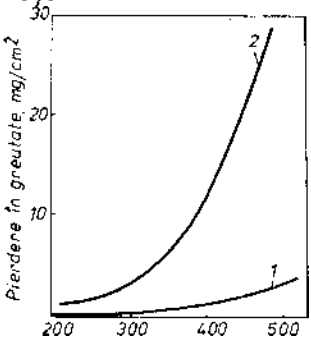
Anumite aliaje prezintă o rezistenţă la oxidare mult mai ridicată decât metalele tehnice pure. Rezistenţa aliajelor la coroziunea chimică este funcţie de natura şi procentul componenţilor de aliere. Unele metale ca aluminiul, cromul, siliciul etc. conferă oţelurilor o mare rezistenţă la oxidare, prin formarea

straturilor de oxizi deosebit de aderente.

Starea suprafeţei metalului sau aliajului influenţează viteza de coroziune, mai ales în perioada iniţială a procesului, când se formează pelicula de coroziune.

Calitatea prelucrării suprafeţei este determinată de caracteristicile geometrice (sinuozităţi, rugozitate, microneregularităţi) şi de proprietăţile fizico-mecanice (tensiuni reziduale superficiale, structura stratului superficial). Prezenţa asperităţilor, zgârieturilor măreşte coroziunea prin crearea discontinuităţilor în pelicula protectoare.

Prelucrarea mecanică, sudarea şi tratamentele termice creează tensiuni reziduale importante în piesele metalice, care pot conduce la coroziunea fisurantă. Tensiunile interne pot apărea în piesele metalice şi datorită defectelor punctiforme ale reţelelor metalice; astfel, prezenţa impurităţilor în noduri deformează planurile reticulare ale reţelei. Din acest motiv, este deosebit de importantă alegerea celei mai eficace metode de curăţire şi de tratare a suprafeţei.



Temperatura influenţează caracterul şi amploarea procesului de distrugere. Creşterea temperaturii intensifică viteza procesului de oxidare, acţionând atât asupra vitezei reacţiei chimice, cât şi asupra difuziunii agentului oxidant. Această comportare este exprimată prin ecuaţia lui Arrhenius (1.68). În figura 2.6 este redată influenţa temperaturii asupra vitezei de coroziune a oţelului în atmosferă de hidrogen sulfurat.

TABHLUL2.3

Creşterea în greutate în mg/cm^2 în 24 ore pentru câteva metale în diferite gaze la temperatură

Temperatura. °C	*Materialul*	*Atmosfera*			
		o2	Ha O	co2	SO_2
700	Fe	51,1	62,2	58,7	35,4
	Cr	0,47	0,05	0,27	0,16
	Ni	0,96	0,03	0,39	92,3
	Co	3, 7	0,8	2, 7	59,8
	Cu	12	3, 3	6, 5	0,13
	W	4 1,2	2, 1	13,9	47
900	Fe	124, 3	57,5	113, 3	500
	Cr	2, 2	1, 2	1, 3	3, 2
	Ni	2, 8	1, 4	3, 6	83,7
	Co	93,1	25,9	44,3	163, 3
	Cu	43,9	15,3	12,3	0,2
	W	376, 2	179, 2	13,9	29

Rolul temperaturii este însă mai complex, pentru că pe măsură ce creşte temperatura, scade posibilitatea termodinamică a reacţiei de oxidare.

Compoziţia mediului agresiv este un alt factor deosebit de important. Coroziunea metalelor la temperatură înaltă se intensifică

în momentul apariţiei în mediu a componentului agresiv şi variază puţin cu creşterea concentraţiei. În tabelul 2.3 este prezentată comportarea la coroziune a câtorva metale în diferite gaze.

1.3.10. Coroziunea metalelor în gazele industriale

Cele mai mari pierderi apar sub acţiunea gazelor industriale la temperatură, înaltă. Sub acţiunea lor instalaţiile metalice pot suferi forme speciale de coroziune ca: decarburarea şi fragilizarea oţelului şi cuprului, nitrurarea, creşterea fontelor etc.

În prezenţa vaporilor de apă, a oxigenului, hidrogenului şi bioxidului de carbon, la temperatură înaltă, coroziunea oţelului este însoţită de fenomenul de *aecarburare* superficială, ca rezultat al descompunerii cementitei (Fe3C):

Fe3C 4 – l/202 3 Fe + CO

Fe3C + 2 Ha 3 Fe 4 – CH_4

(2.7)

Fe3C + H_2O 3 Fe 4 – CO 4 – H_2

Fe3C 4 – CO_2 3 Fe 4 – 2 CO

Acest fenomen apare la piesele supuse tratamentelor termice, la construcţiile asamblate prin sudură, la cazanele cu aburi, la ţevile condensatoarelor şi în reactoarele de sinteză, care vin în contact cu oxigen, vapori de apă, bioxid de carbon şi hidrogen, la temperaturi ridicate.

Decarburarea produce micşorarea durităţii superficiale şi a rezistenţei la uzură, imposibilitatea de călire a suprafeţelor decarburate şi măreşte susceptibilitatea la coroziune fisurantă.

Pentru a evita acest fenomen nedorit, în timpul tratamentelor termice se foloseşte atmosferă protectoare şi oţelul se aliază cu adaosuri de niobiu, aluminiu, titan, wolfram, vanadiu sau zirconiu.

Corodarea oţelului şi cuprului sub acţiunea hidrogenului, la temperatură şi presiune înaltă este cunoscută sub numele de *fragilizare*. La temperatură ridicată, hidrogenul difuzează în reţeaua metalică provocând decarburarea cementitei şi formarea de hidruri:

Fe3C + $2H_2$ 3 Fe + CH_4 (2.8)

Fragilizarea cuprului se explică prin reducerea oxidului cupros din vecinătatea cristalelor:

$Cu20 + H_2\ 2\ Cu + H_2O$

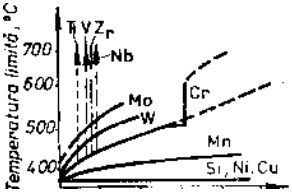
Din acest motiv nu se recomandă folosirea cuprului în instalaţii care vin în contact cu hidrogenul la temperaturi şi presiuni mari.

Gazele (metanul şi hidrogenul) provenite din reacţia de decarburare se separă la limita intercristalină şi creează presiuni interne locale ridicate, ceea ce determină înrăutăţirea proprietăţilor mecanice, astfel încât metalul devine fragil şi se fisurează.

Fragilizarea oţelurilor sub acţiunea hidrogenului poate să apară şi la depunerea galvanică a metalelor, la decaparea în acizi sau la degresarea electrolitică. Sub acţiunea hidrogenului are loc pe de o parte, decarburarea oţelului şi formarea unei soluţii solide fier-hidrogen, iar pe de altă parte, gazele formate în urma decarburării şi a reducerii oxizilor dizolvaţi în metal se separă la limitele dintre cristale, slăbind astfel coeziunea internă a materialului.

Pentru a împiedica fragilizarea, oţelul se aliază cu elemente ca: molibdenul, cromul, wolframul, vanadiul, titanul, zirconiu], care micşorează difuziunea hidrogenului şi formează carburi mai stabile decât cementita (fig. 2.7).

Oţelurile refractare cu conţinut de crom, aluminiu, siliciu, în atmosferă de azot, la temperatură înaltă suferă procesul de *nitrurare*.



care constă în precipitarea de nitruri. Oţelurile austenitice, bogate în nichel sunt recomandate ca stabile în prezenţa azotului. Se pot utiliza şi atmosfere combinate – azot şi oxigen – pentru ca să se formeze straturi protectoare de oxizi. De exemplu, oţelul 18 – 10 Cr-Ni nu suferă nitrurare, dacă atmosfera de azot conţine mi*ni-o 1 2 3 i 5* «în".

Concentraţia elementelorf 0X, gen

Fig. 2.7. Influenţa elementelor de încălzirea de lungă durată

Sau cu aliere asupra fragilizirii oţelului. alternanţe a fontelor determină pătrunderea agentului oxidant la limita dintre cristale şi incluziunile de grafit, cu formarea unor produşi de coroziune yoluminoşi, care determină fenomenul de *creştere*. Datorită acestui fenomen fonta cenuşie nu poate fi utilizată la temperaturi peste 400°C. O comportare mai bună o au fontele silicioase (5 – 10% Şi) sau fontele aliate cu cantităţi mici de crom şi molibden.

Aluminiul şi aliajele sale, cromul şi oţelurile cu conţinut ridicat de crom sunt suficient de stabile în prezenţa oxigenului, dar devin instabile dacă apar cantităţi mici de clor.

Hidrogenul sulfurat (H_2S) este un gaz puternic agresiv; distruge oţelurile simple şi atacă uşor şi pe cele aliate, acţiune manifestată îndeosebi în industria de prelucrare a ţiţeiurilor sulfuroase.

Rezistenţa oţelurilor refractare în gazele de ardere este o problemă complexă, de mare interes practic. Produsele de ardere conţin vapori de apă, oxid şi bioxid de carbon, combinaţii ale sulfului care în amestec cu aerul pot produce simultan oxidarea, sulfurarea şi nitrurarea oţelului.

1.2.7. Coroziunea electrochimică

1.4.4. Aspectele particulare şi teoriile coroziunii electrochimice

Coroziunea electrochimică presupune prezenţa unui electrolit în jurul metalului sau aliajului supus coroziunii; soluţia şi metalul sunt străbătute de un curent propriu, generat de procesele electrochimice, care se desfăşoară la limita celor două faze. *Distrugerea reţelei cristaline a metalului prin coroziune este guvernată de legile cineticii electrochimice*.

Metalul reacţionează cu electrolitul cu care se găseşte în contact, formând ioni solvataţi sau complecşi. Produsele de reacţie pot fi uşor solubile, spre exemplu clorura feroasă rezultată în urma dizolvării fierului în acid clorhidric:

Pe + 2H01 – + PeCl2 + H_2 (2.10)

sau insolubile, ca sulfatul de plumb:

Pb + H_2S04 → Pbă04 + H_2 (2.11)

Procesul electrochimic de coroziune presupune desfăşurarea

paralelă a doua tipuri de reacţii pe suprafaţa metalică, reacţii legate printr-un bilanţ riguros de electricitate:

— *Procesul anoăic de ionizare* (*oxidare*) *a metalului*, adie & *procesul de distrugere propriu-zisă*

M + *n* H_2O → H + m-H_2O + *e* (2 – 12)

— *Procesul catodic de reducere a unui agent capabil să accepte electronii lăsaţi în metal* de către ionii metalici trecuţi în soluţie (depolarizare). Procesul catodic constă în majoritatea cazurilor practice în reducerea ionilor de hidrogen în mediu acid (*coroziune prin depolarizare cu hidrogen*):

2 H ++ 2 e H_2 (2.13)

sau reducerea oxigenului dizolvat în electrolit (*coroziunea prin depolarizare cu oxigen*) în mediu alcalin:

— + 2 HaO + 4 *e* → 4 OH" (2.14)

sau reducerea unui oxidant în soluţie neutră:

Fe3 ++ *e* → Fe2 +; Cu2 + – f 2 *e* → Cu

Cu privire la mecanismul coroziunii electrochimice teorii.

Teoria pilelor locale, elaborată în 1830 de August de la E i v e susţine că *neomogenitatea chimică a suprafeţelor metalice şi a agentului coroziv determină localizarea proceselor anodice şi catodice pe anumite zone*; porţiunile suprafeţei metalice care funcţionează preponderent anodic se distrug, iar cele catodice sunt protejate. În cursul procesului, pe suprafaţa metalului ce se distruge funcţionează numeroase cupluri galvanice (pile electrice locale), prin care metalul este oxidat spontan, concomitent cu reducerea unei substanţe existente în soluţia agresivă; în urma acestor reacţii are loc apariţia unui curent electric.

Desfăşurarea procesului de dizolvare este condiţionată de caracterul eterogen al suprafeţei metalice (impurităţi, incluziuni, zone tensionate). Spre exemplu, în cazul coroziunii zincului tehnic, metalul de bază (Zn) se dizolvă, fiind anod iar impuritatea mai electropozitivă (urme de cupru sau fier) joacă rol de catod, pe ea degajându-se hidrogen.

Principalii factori de neomogemtate care condiţionează localizarea reacţiilor pe suprafaţa metalică sunt prezentaţi în tabelul

2.4.

Factorii care determină apariţia unor poziţii preponderent anodice şi catodice la suprafaţa metalului

Factorul principal de neomogenitate	*Cauza concretă a neomogenităţii chimice sau fizice şi distribuţia cea mai probabilă a poziţiilor preponderent anodice şi catodice*	*Exemple de coroziune*
1	2	3
Neomogenitatea chimică şi structurală a metalului sau aliajului	*1*. Neomogenitatea structurală a suprafeţei metalice sau contactul cu alt metal. Porţiunile de metal cu potenţial de electrod mai negativ vor funcţiona ca anozi.	1.5.3. Intensificarea coroziunii la contactul cu metale mai electropozitive, ca de exemplu Zn impurificat cu incluziuni de Cu, în soluţii acide. 1.5.4. La curăţirea unui metal cu perii metalice se pot încrusta particule din metalul periei, în cazul în care acesta prezintă un potenţial de electrod mai pozitiv, se va accelera coroziunea. 1.5.5. Neuniformitatea compoziţională a soluţiilor solide, ca de exemplu corodarea alamei, aliaj de Zn şi Cu. *1*. Prezenţa limitelor dintre cristale

		poate determina coroziunea intercristalină, ca de exemplu corodarea duralumi. niului sau oţelului Cr-Ni 18 – 8. 5. Anizotropia cristalelor metalice determină dizolvarea selectivă a monocristalelor din probele metalografice.
	2. Neomogenitatea chimică a peliculei protectoare. Porţiunile de metal neacoperite funcţionează ca anozi.	1.6.8. Corodarea metalelor în stare pasivată, datorită porilor microscopici din peliculă. 1.6.9. Neomogenitatea de compoziţie a peliculei poate accelera coroziunea.
	3. Neuniformitatea deformaţiilor şi a tensiunilor interne din metal. Porţiunile supratensionate funcţionează ca anozi.	6. Corodarea capetelor de nituri. 7. Fisurarea alamei ecruisate datorită coroziunii. 8. Corodarea tablei negre în zona de curbură. 9. Corodarea cazanelor de aburi prin

		fragilizare alcalină care produce fisuri intercristaline în pereţii metalici datorită tensiunilor mecanice locale neuniforme.

1	2 3	
Neomogenitatea agentului agresiv	*1*. Diferenţa de concentraţie a ionilor metalici proprii din soluţie. Porţiunile din metal în contact eu soluţia de concentraţie mai mică a ionilor proprii sunt preponderent anodice.	Corodarea cu în soluţii acide
	2. Diferenţa de concentraţie a sărurilor neutre din soluţie. Porţiunile din metal în contact cu soluţiile mai concentrate cu săruri cu ion activ funcţionează ca anod.	*1*. Corodarea metalelor în contact cu soluţii de carbonat de sodiu.
	3. Diferenţa de concentraţie a ionilor H+. Porţiunile de metal în contact cu soluţia de p*H* mai mare funcţionează anodic.	2.5.4. Coroziunea conductelor metalice sub acţiunea solului. 2.5.5. Corodarea reactoarelor chimice în contact cu soluţii acide.

	4. Diferenţa în concentraţia de oxigen din soluţie. Porţiunile în contact cu soluţia cu concentraţie mai mică de oxigen funcţionează ca anod.	*1*. Coroziunea datorită aerării diferenţiate a soluţiei ca de exemplu coroziunea ţevilor condensatoarelor; coroziunea conductelor subterane
Neuni formitatea condiţiilor de lucru.	*1*. Diferenţe de temperatură de-a lungul construcţiei metalice.	*1*. Corodarea pereţilor cazanelor de aburi, instalaţiilor frigorifice şi cuptoarelor
	2, Acţiunea neuniformă a unui câmp electric sau magnetic variabil.	*1*. Acţionarea curenţilor electrici vagabonzi, asupra coroziunii conductelor subterane.

Teoria micropilelor de coroziune a reprezentat un pas important în explicarea printr-un mecanism electrochimic a proceselor de coroziune; totuşi ea nu a dat răspuns la totalitatea faptelor observate în practică.

Teoria coroziunii omogene a potenţialului mixt consideră că distrugerea prin coroziune se datorează instabilităţii termodinamice a metalului în raport cu forma sa oxidată şi este un proces mixt, de oxidare anodică a metalului şi simultan un proces de reducere catodică, în care se consumă electronii generaţi în procesul aaodic (proces redox).

Procesele anodice şi catodice sunt cuplate şi se desfăşoară cu aceeaşi viteză, *la un potenţial comun*, *numit potenţial mixt*. Pot exista zone locale, care constituie sedii ale proceselor anodice şi catodice, dar ele se găsesc la distanţe atomice una de alta, iar reacţia se desfăşoară la acelaşi potenţial. Deci, teoria coroziunii omogene este mai cuprinzătoare, teoria pilelor locale fiind un caz limită al acesteia.

1.4.5. Termodinamica coroziunii electrochimice

Pentru majoritatea metalelor aflate în condiţii atmosferice, starea metalică este termodinamic nestabilă. S-a arătat că o reacţie este posibilă din punct de vedere termodinamic dacă variaţia entalpiei libere (*AG*) este negativă. În termeni electrochimici variaţia entalpiei este echivalentă cu lucrul electric efectuat de un echivalent gram (*z-F-T*)

AG = – *z-F-T*<*O*, (2.16)

unde *T* reprezintă tensiunea electromotoare a pilei în care se realizează reversibil reacţia anodică şi catodică a procesului de coroziune:

T = *Ec*, *e-Ee*, (2.17)

Ea<*e* este potenţialul de echilibru al metalului în soluţia dată;

ECte – potenţialul de echilibru al reacţiei catodice în acelaşi electrolit. Din relaţiile (2.16) şi (2.17) se obţine:

— *ZF* (*Ee*>*e* – *Ea*, *e*) < O, (2.18)

sau

Ea. *e* < *Ee*, *e*. (2.19)

Coroziunea electrochimică a unui metal este deci posibilă din punct de vedere *termodinamic*, *dacă potenţialul reversibil al metalului în soluţia dată este mai electronegativ decât potenţialul reversibil al unui agent depolarizant*, *aflat în soluţie*.

Pentru determinarea posibilităţii termodinamice de desfăşurare a reacţiei de coroziune a unui metal, în condiţii date, este necesar să se compare potenţialul reversibil al metalului (tabelul 1.8) cu potenţialele reversibile ale reacţiei catodice (tabelul 2.5). Această comparaţie dă numai indicaţii aproximative. Pentru rezolvarea mai precisă a problemei trebuie să se calculeze potenţialele reversibile corespunzătoare activităţilor (concentraţiilor) din sistem.

Potenţialele reversibile ale reacţiilor catodice la 25°C

Nr.	*Reacţie catodică*	*Potenţial*, V
1.	*Medii neutre* (pH = 7) Al (OH) 3 + 3 e → Al + 3 OH”.	— 1, 94

2.	Ti02 + 2 H., O + 4 e → Ti + 4 OH	—	1,
		27	
3.	Fea + 2 e – 4 Fe + S2	—	
		1,00	
4.	Cr (OH) 3 + 3 e – Cr + 3 0H	—	
		0,886	
5.	Zn OH)" + 2 e → Zn + 2 OH	—	
		0,83	
6.	Fe (OH) a + 2 e → Fe + 2 0H".	—	
		0,463	
7.	H ++ H_2O + 2 e → H_2 + OH	—	
		0,414	
8.	Cd (OH) 2 + 2 e → Cd + 2 OH".	—	
		0,395	
9.	Co (OH) 2 + 2 e → Co + 2 OH	—	
		0,316	
10.	Fe304 + H, O + 2 e → 3 FeO + 2 OH	—	
		0,315	
11.	Ni (OH) 2 + 2 e → Ni + 2 OH".	—	
		0,306	
12.	Fe (OH) 3 + e → Fe (OH) 2 + OH	—	
		0,146	
13.	PbO + H_2O + 2 e → Pb + 2 OH	—	
		0,136	
14.	Cu20 + H_2O + 2 e → 2 Cu + 2 OH	—	
		0,056	
15.	cu o + H., O + 2 e → Cu + 2 OH	—	
		J-0,156	
16.	Cu (OH) 2 + 2 e – s-Cu + 2 OH	—	
		0,19	
17.	Agll + e → Ag – f-Cl".	—	
		0,22	
18.	O, + 2 HaO + 2 e → H_2O2 + 2 OH".	—	
		0,268	
19.	Hg2 Cl2 + 2 ep2 Hg + 2 CT	—	

20.	Fe (CN) – + e → Fe (CN) e”.	0,27 — 0,36
21.	Mn (OH) 3 + e → Mn (OH) 2 + OH	— 0,514
22.	]2 H_2 c → 21	— 0,534
23.	CrOl+ 4 H_2O + de → Cr (OH) 3 + 5 OH”.	— 0,560
24.	02 + 2H ++ 4 e → 20H”.	— 0,815
25.	Br2 + 2 e+ 2 Br”.	+ 1, 09
26.	Mnor + 2 H_2O + de → Mn02 + 4 OH	+ 1, 140
27.	H_2O2 + 2 e → 2 OH	+ 1, 356
28.	Cl2 + 2 e → 2 CI	+ 1, 36
29.	03 + Ht + 2 e → Oa + OH	+ 1, 654
30.	S_2Ol+ 2 e 2 SOI	+ 2, 05
31.	F_2 + *2 e* → 2F	+ 2, 85
32.	*Medii acide* (pH = O) 2 H ++ 2 e-s-H_2	±0.00
33.	Fe3 ++ *e* → Fe2 +	— 0,771
34.	NOIT + 3H ++ 2 e → HN02 + H_2O	— 0,94
35.	NO + 4H ++ de → NO + 2 HaO	— 0,96
36.	CI03 – + 3H ++ 2 e → HC102 + H_2O	+ 1, 21

37.	02 + 4H ++ *4 e* → 2H_2O	+ 1, 229
38.	Cr207 – + 14H ++ 6 *e* → 2 Cr3 ++ 7 H_2O	+ 1, 33
39.	Pb02 + 4H ++ *2 e* → Pb2 ++ 2 HaO	+ 1, 455
40.	Mn3 ++ e → Mn2 +	+ 1, 51

Nr.	*Reacţie catodică*	*Potenţial, V*
41.	*Medii alcaline* (pII = 14) Mg (OH) 2 + *2 e* – * Mg + 2 OH	— 2, 69
42.	H_2A10<T + II20 + *de* → Al + 4 OH	— 2, 35
43.	Mn (OH) 2 + 2 e → Mn + 2 OH	— 1, 55
44.	2 H_2O + *2 e* → Ha + 20H	— 0,828
45.	FeCOS + 2 e → Fe + CO§”.	— 0,756
46.	CIO + H_2O + *2 e* → CIOJ + 20H	— 0,33
47.	GIOR + H_2O + *2 e* → CIO-T + 20H	— 0,36
48.	02 + 2 H_2O + 4 e – s4 OH”.	— 0,401
49.	C102” + II20 + *2 e* – * CIO+ *2* oir	— 0,66
50.	03 + H_2O + *2 e* → 02 + 2 OH	+ 1, 24

Potenţialul reversibil al reacţiei anodice – ionizarea metalului – se calculează cu *relaţia lui* N e r n’s t (1.162).

Reacţiile catodice de depolarizare pot fi: reducerea

hidrogenului, reducerea oxigenului, reducerea diferitelor substanţe chimice cu caracter oxidant.

Potenţialul reversibil al reacţiei de degajare a hidrogenului (2.13) se calculează cu relaţia:

JE =] n, (2.20)

unde *aH* + este activitatea (concentraţia) ionilor de hidrogen din soluţie, iar *pn2* – presiunea parţială a hidrogenului gazos.

La *pn2* = 1 at şi temperatura de 25°C:

E = 0,059 lg *an* + sau *E* = – 0,059 pH, (2.21)

unde *pil* este logaritmul cu semn schimbat al activităţii (concentraţiei) ionilor de hidrogen din soluţie.

Coroziunea cu reducerea ionilor de hidrogen se întâlneşte în cazul metalelor cu potenţiale electronegative, ca de exemplu coroziunea cadmiului în soluţie de acid sulfuric, care decurge după următoarea schemă:

Proces anodic: Cd – *2 e* – * Cd2 +

Proces catodic: 2 H ++ 2 e → 2H H_2 *Produse de coroziune*: Cdă O…

Potenţialul reversibil al reacţiei de reducere a oxigenului conform ecuaţiei (2.14) este dat de următoarea relaţie:

2? o. = *E°O** – 0,059 lg «oh –, (2.22)

unde *Eq2* = 0, 401 volţi este potenţialul standard al electrodului de oxigen.

Relaţia (2.22) mai poate fi scrisă în funcţie de pH-ul soluţiei sub forma:

jE? os = 1, 229-0,059 pH. (2.23)

Un exemplu de coroziune cu reducere de oxigen este atacul fierului în soluţii neutre sau alcaline aerate, care decurge conform schemei de reacţie:

+ nHaO

Proces anoăic: Fe – 2 Fe2 + – Fe2 + – wH_2O

Proces catodic: l/20 a + HaO – *j2 e*p *2* OH

Produse de coroziune: FeO, Fe (OII) 2.

Potenţialul de echilibru al reacţiei catodice de reducere a unor substanţe cu caracter oxidant poate fi calculat cu relaţia:

$E = E°$ in – (2.24)

ZF «refl în care $E°$ este potenţialul redox standard, iar *aox*, *a*, *ed* – activitatea (concentraţia) formei oxidate respectiv a formei reduse, aflate în soluţie.

Acest caz se întâlneşte la metalele al căror potenţial de electrod este mai negativ decât cel al ionilor săi din soluţie. Este cazul fierului în sulfat feric.

Proces anodic: Fe-2 ep-Fe2 +

Proces catodic: Fe3 + e → Fe2 +

Produse de coroziune: FeS04

Din cele expuse mai sus se constată că stabilitatea termodinamică a metalelor şi a produselor lor de coroziune este dependentă de potenţial şi de pH-ul soluţiei. Reprezentând grafic în coordonate potenţial*pH*. echilibrul dintre metal, ionii săi şi oxizii formaţi în condiţii izoterme se obţin diagramele de stabilitate termodinamică, denumite şi *diagrame* P o u r b a i x, după numele savantului care le-a realizat

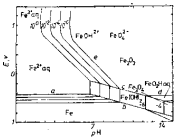


Fig. 2.8. *Diagrama* P o u r b a i x pentru sistemul fier-apă la 25°C.

prima dată. În figura 2.8 este prezentată o diagramă de stabilitate termodinamică pentru sistemul Fe/H_2O la 25°C. Liniile reprezintă echilibrul dintre două specii chimice diferite, iar suprafeţele delimitate de ele indică domeniile de stabilitate termodinamică ale speciilor, pentru patru concentraţii ale ionilor Fe2 + în soluţie (10°, IO" 2, IO" 4, IO-O).

Liniile orizontale (a) corespund echilibrului unei reacţii cu schimb de electroni, fără participarea ionilor H + şi OH –, deci sunt independente de /dT-ul soluţiei. Acestea sunt:

Fe Fe2 ++ 2 e; Fe2 + Fe3 ++ *e* (2.25)

Liniile verticale (*b*) corespund echilibrului unei reacţii cu participarea ionilor OH ŞI H +, dar fără schimb de electroni. De exemplu:

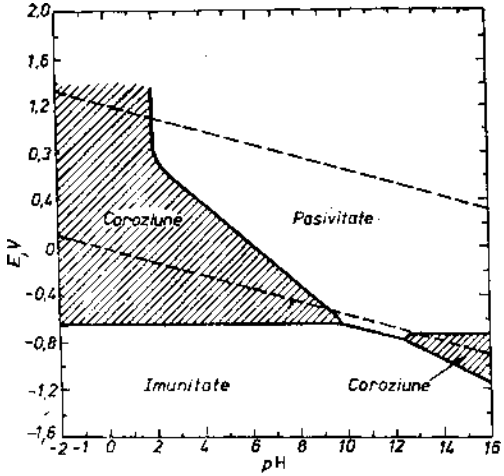
Fe2 + – f 2 H_2O Fe (OH) 2 + 2H + (2.26)

Liniile oblice (e, *d*, *e*) corespund echilibrului reacţiilor chimice cu participarea ionilor OH" şi H + şi cu schimb de electroni. Ca exemplu avem reacţia:

3.1.3. Fe2 ++ 3 H_2O Fe203 + 6 H ++ 2 *e* (2.27)

Diagrama poate fi reprezentată simplificat, dacă în locul familiilor de drepte se trasează câte o dreaptă limită. Considerând neglijabilă viteza de coroziune a fierului, necesară pentru a atinge concentraţia de echilibru de IO-6 ioni g/l Fe, orizontalele *a* pot fi înlocuite cu dreapta inferioară (-6); în mod analog se procedează şi cu celelalte drepte.

Fig. 2.9. Delimitarea domeniilor de stabilitate, coroziune şi pasivitate a fierului.



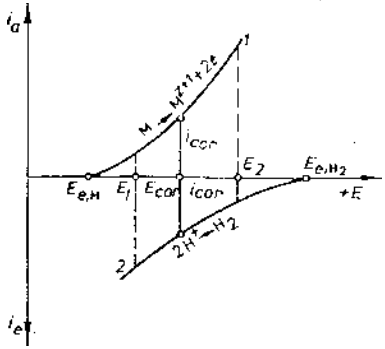
Astfel, suprafaţa diagramei este divizată în trei domenii (fig. 2.9): *de imunitate*, unde reacţia de ionizare a fierului nu este posibilă termodinamic; *de coroziune*, unde ionizarea metalului este posibilă; *de pasivitate*, unde ionizarea metalului este termodinamic posibilă dar nu se produce din cauza formării unei pelicule pasivante pe suprafaţa metalului.

Diagramele Pourbaix permit să se stabilească numai posibilitatea termodinamică a desfăşurării unei reacţii de coroziune. Completarea lor cu date cinetice dă o orientare reală asupra amplorii distrugerii metalului în mediul dat.

2.b.3. Cinetica coroziunii electrochimice

Reacţiile electrochimice implică transfer de ioni şi electroni prin interfaţă, sub influenţa unei diferenţe de potenţial electric, care există între faze şi cuprind mai multe etape: *transportul agentului coroziv spre limita metaljsoluţie, reacţia de transfer de sarcină, transportul produselor de reacţie spre interiorul soluţiei*. Viteza globală a procesului este determinată de viteza stadiului mai lent.

Considerăm cazul unui metal pur, omogen, imersat într-o soluţie acidă sau în alt electrolit cu conductivitatea mare. Acesta ia spontan un potenţial mixt (*E*, *or*), constant în timp, la care oxidarea metalului şi reducerea depolarizantului au loc cu aceeaşi viteză *icor* (fig. 2.10). Pe diagramă nu s-a mai trasat ramura catodica a curbei *1* şi ramura anodica a curbei *2*, curenţii respectivi fiind neglijabili.



Atunci când prin sistemul electrochimic de coroziune trece un curent electric (de la o sursă exterioară sau generat de sistem, în urma proceselor de electrod) starea de echilibru a metalului este deranjată şi are loc deplasarea potenţialului de Fig2.10. Diagrama Simplificată de coroziune la valoarea sa de echilibru. Se. *3* sistemului metal/soluţie acidă:

r, *x* a 4, -nnlevivot I-curba de polarizare anodică a metalului;

zitl la oitetlodul S a poiail/at. 2-curba de polarizare catodică a agentului;

La polarizare catodică, potenoxidant, ţialul se deplasează spre valori mai electronegative (*Ev* fig. 2.10), viteza de dizolvare a metalului scade, iar viteza reacţiei de reducere a oxigenului creşte. m (jazul polarizării anodice la un potenţial *Es*, dizolvarea metalului

se va intensifica, iar descărcarea hidrogenului va decurge în proporţie mult mai mică. Aceste fenomene stau la baza metodelor electrochimice de protecţie anticorosivă.

Polarizarea unui sistem electrochimic determină reducerea apreciabilă a vitezei de coroziune. Polarizarea poate să afecteze procesul anodic sau procesul catodic, iar uneori ambele procese.

Reacţia de ionizare a metalului (procesul anodic al coroziunii) de obicei nu se desfăşoară cu polarizaţie apreciabilă, în afară de metalele din grupa fierului (fier, cobalt, nichel) a căror dizolvare este însoţită de o polarizaţie ridicată. *Procesul anodic poate* fi *puternic frânat prin formarea pe suprafaţa metalului a peliculelor de oxizi sau de oxigen adsorbit* (*pasivare*). Astfel se explică rezistenţa excelentă la coroziunea atmosferică a nichelului, cromului, aluminiului.

În cazul reacţiei catodice prin depolarizare cu hidrogen, etapa lentă este transferul de sarcină. Cu cât valoarea supratensiunii hidrogenului este mai mică cu atât viteza de coroziune va fi mai mare. De aceea, prezenţa unor incluziuni de platin, paladiu, fier, nichel – met are pe care hidrogenul se descarcă cu supratensiune mică – intensifică considerabil coroziunea zincului şi aluminiului în acizi.

În procesele de coroziune prin depolarizare cu oxigen etapa lentă este atât transferul de sarcină, cât şi difuziunea oxigenului spre catod.

7 – c. 170

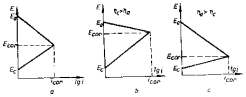


Fig. 2.11. Diagrama simplificată de coroziune (Ev a n's): o-control mixt; *b*-control anodic; c-control catodic.

Aceste procese vor fi accelerate prin mărirea vitezei de agitare a soluţiei. Când depolarizantul este o substanţă oarecare – viteza coroziunii va creşte odată cu creşterea concentraţiei oxidantului.

Dacă acceptăm spre simplificare o variaţie liniară a potenţialului cu creşterea densităţii de curent, obţinem diagrama simplificată de coroziune, denumită *diagrama* Evans (fig. 2.11). În ordonată se trec în ordine crescătoare potenţialele procesului

anodic (*Ea*) şi procesului catodic (*Ec*) iar în abscisă valoarea curentului. Coordonatele punctului de intersecţie al curbelor de polarizare anodică şi catodică dau potenţialul de coroziune (*Ecor*) şi curentul maxim de coroziune

(%*or*)

Când polarizarea se produce preponderent asupra procesului anodic *coroziunea* decurge *sub control anodic* (fig. 2.11, *b*). În acest caz potenţialul staţionar se apropie ca valoare de potenţialul reacţiei catodice. Coroziunea plumbului în acid sulfuric, a magneziului în apă şi a fierului în soluţie de cromat reprezintă exemple tipice de coroziune, ce decurge sub control anodic.

Coroziunea decurge *sub control catodic* (fig. 2.11, c) când procesul catodic prezintă polarizare mare. Potenţialul staţionar are o valoare apropiată de potenţialul de echilibru al reacţiei anodice. Este cazul coroziunii zincului în acid sulfuric sau a fierului în apă.

Frecvent se ajunge la un *control mixt anodic-catodic* (fig. 2.11, *a*) cum este coroziunea în stare pasivă a aluminiului, oţelului inoxidabil, fierului în medii oxidante.

Coroziunea în soluţii cu rezistenţă chimică foarte mare are loc sub *control ohmic*; procesul decurge foarte lent iar variaţiile polarizaţiilor nu influenţează viteza de coroziune. Procesul se accelerează, în schimb, pe măsură ce conductivitatea mediului creşte.

Este important să se cunoască *sub ce fel de control se află un sistem de coroziune pentru a se alege metoda cea mai eficace de reducere a coroziunii prin mărirea polarizării*.

Suprafeţele omogene constituie un caz limită, foarte rar întâlnit în practică (la mercur, amalgame).

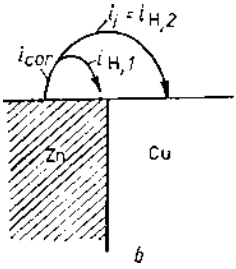
Metalele şi aliajele tehnice nu sunt omogene. *Caracterul eterogen* al structurii sau al suprafeţei metalice poate decurge din numeroase cauze: structura policristalină (eterogenitate fizică), prezenţa incluziunilor de impurităţi (eterogenitate chimică), discontinuităţile unor pelicule de oxizi, repartizarea neuniformă a tensiunilor interne etc.

IST – comogenităţile prezente pe suprafaţa metalului permit

formarea unor pile, prin polii cărora se scurge un curent proporţional cu viteza de dizolvare a metalului de bază. Ca exemplu poate fi luată coroziunea zincului, impurificat cu un metal mai electropozitiv

— Cupru – în mediu acid. Reacţiile care pot avea loc în acest sistem electrochimic sunt: ionizarea zincului (curbai, fig. 2.12), descărcarea hidrogenului pe zinc (curba /), pe cupru (curba *2*) şi pe zincul impurificat (curba <?).

Potenţialul mixt ce se stabileşte pe zincul impurificat este deplasat spre valori mai electropozitive decât potenţialul staţionar ce apare în cazul zincului pur, fapt care accelerează coroziunea zincului.



Metalul eterogen poate fi considerat ca o pilă cu electrozii scurtcircuitaţi. Fracţiunea de curent care trece de la suprafaţa zincului la cea a cuprului se numeşte *curent local se coroziune* al pilei Zn-Cu. Ke

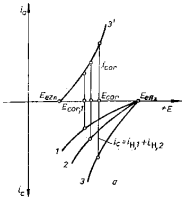


Fig. 2.12. Diagrama de coroziune (o) şi circulaţia curentului local (*b*) în cazul coroziunii unui metal eterogen (zinc impurificat cu cupru), în soluţie acidă.

zultă că pe suprafeţe eterogene, poate să apară *o localizare pronunţată* a *reacţiilor anodice* şi *catodice*.

În cazul în care impuritatea prezintă o polarizare mare pentru procesul de degajare a hidrogenului, viteza de coroziune a metalului

de bază se va micşora. Astfel se explică reducerea dizolvării zincului amalgamat, fenomen exploatat la fabricarea anozilor pentru pilele galvanice.

Sistemul format din două metale de natură diferită *în contact*, acoperite cu un strat de electrolit, poate fi considerat *o pilă galvan că cu electrozi scurtcircuitaţi*. Dacă potenţialul reversibil al metalului mai electronegativ este suficient de mare, atunci potenţialul staţionar de coroziune ce se stabileşte va fi mai negativ decât potenţialul reversibil al metalului electropozitiv. În această situaţie cel de-al doilea metal nu se mai dizolvă, fiind protejat de primul metal, care-şi intensifică dizolvarea. Astfel, aluminiul este puternic atacat în contact cu oţelul, staniul, fonta, cuprul, alama, bronzul, aliajele nichelului.

Prevenirea coroziunii de contact intermetalic se face prin izolarea suprafeţelor metalice, *cu ajutoriil acoperirilor protectoare*.

3.3. Pasivarea metalelor

Pasivitatea reprezintă o stare de maximă rezistenţă a metalelor sau aliajelor termodinamic active în mediul dat, ca rezultat al frânării reacţiei anodice, *determinată de formarea unor straturi subţiri protectoare pe suprafaţa metalică*. Pasivarea este deci *inhibarea cinetică avansată a reacţiei de ionizare*, în urma căreia metalele se comportă ca fiind nobile, neatacabile.

Pasivarea unui metal poate fi realizată, fie *prin polarizare anodică* (cu ajutorai unui curent electric), fie prin *cufundarea metalului în agenţi chimici*, cu proprietăţi oxidante corespunzătoare.

Tendinţa metalelor de a trece în stare pasivă depinde de natura lor. Metalele eu cea mai pronunţată] tendinţă de pasivare sunt: cromul, fierul, nichelul, molibdenul, aluminiul, tantalul, niobiul, wolframul; ele se pasivează spontan în atmosferă, acoperindu-se cu un strat izolator de oxid. În stare pasiva, metalele sunt imune la coroziune atâta timp cât pelicula de pasivare nu se deteriorează.

Unele metale se *pasivează în agenţi oxidanţi puternici*. De exemplu plumbul se pasivează în acid sulfuric, acoperindu-se cu un strat protector de sulfat de plumb iar magneziul şi nichelul se pasivează în soluţii alcaline.

Se cunosc şi metale care se pasivează în medii puternic agresive: magneziul se pasivează în acid fluorhidric iar molibdenul şi niobiul în acid clorhidric.

Cu cât concentraţia agentului pasivant sau intensitatea curentului anodic este mai ridicată cu atât metalul ia un potenţial mai pozitiv. În condiţii prea energice de pasivare metalul se poate depăşiva, devenind din nou solubil. Acest proces a primit denumirea de *transpasivare*.

Oţelul inoxidabil la potenţiale anodice mari sau în medii oxidante puternice (amestec de acid azotic şi bicromat de potasiu) se află în stare activă, deoarece pelicula protectoare de Cr20 a se dizolvă în urma trecerii cromului în stare hexavalentă, conform reacţiei:

3.2.3. Cr3 ++ 7 II30 → Cr20 – + 14 H ++ 6 *e* (2.28)

Pentru a caracteriza comportarea electrozilor metalici din punct de vedere al pasivizării se utilizează curbele anodice de polarizare (curbe de pasivare). O astfel de curbă este prezentată în figura 2.13. Pornind de la potenţialul staţionar curba redă dizolvarea anodică a metalului până la o valoare maximă a curentului (?") la care creşterea mai departe a potenţialului are ca efect o scădere bruscă a vitezei de coroziune până la valori foarte mici (»" „*), apoi rămâne independentă de potenţial. La potenţiale mai pozitive decât potenţialul de transpasivare *Etr* curentul începe să crească datorită descărcării ionilor OH" şi dizolvării metalului la valenţa superioară. Diagrama potenţialcurent a unui metal activ-pasiv poate fi împărţită în trei regiuni distincte: *activă*, *pasivă şi transpasivă*. Parametrii cei mai import anti, care caracterizează starea de pasivitate sunt: *potenţialul critic de pasivare* (*Ep*), *densitatea curentului critic de pasivare* (*ip*) şi *densitatea curentului de dizolvare în stare pasivă* (*ipas*).

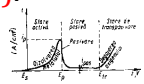


Fig. 2.13. Pasivarea unui metal prin polarizare anodică.

Mecanismul pasivării este explicat prin mai multe teorii:

Teoria peliculei de fază susţine că *pasivarea metalelor este*

determinată de prezenţa pe suprafaţa lor a unor pelicule de oxid subţiri, fără pori şi bune conducătoare de curent, care izolează metalul de mediul agresiv.

Totuşi, experimental, s-a observat că pentru pasivarea totală a suprafeţei metalice nu este necesară acoperirea întregii suprafeţe metalice cu un strat protector. Astfel coroziunea platinei în acid clorhidric se micşorează de 10 ori la o acoperire de numai 6% din suprafaţă cu oxigen adsorbit.

Teoria peliculei de adsorbţie consideră că *pasivarea metalului este determinată de prezenţa pe suprafaţa lui a unui strat de atomi sau molecule adsorbite* (monostrat, sau chiar fracţiuni de monostrat). Pasivarea constă în frânarea cinetică a reacţiei anodice ca rezultat al interacţiunii de chemosorbţie a atomilor din reţeaua metalică cu mediul agresiv. Pelicula de chemosorbţie se formează datorită reactivităţii mari a metalelor şi compuşilor metalici care este datorată atomilor cu straturi electronice incomplete. Această configuraţie este specifică pentru metalele tranziţionale, la care electronul de valenţă se găseşte pe penultimul sau antepenultimul înveliş electronic.

Din punct de vedere practic este util ca intensitatea curentului în stare pasivă (*ipas*) să fie foarte mică iar domeniul de pasivitate să fie cât mai larg.

Instalarea şi menţinerea stării pasive este influenţată de o serie de factori: natura şi concentraţia soluţiei, temperatura, timpul, densitatea de curent, agitarea soluţiei.

Unele metale se pasivează mai uşor în mediu alcalin (Fe, Ni, Co), *altele în mediu acid* (Mo, W).

Prezenţa în soluţie a anionilor bogaţi în oxigen (azotat, cromat, clorat, bicromat) contribuie la *realizarea filmului protector*. *Ionii halogen*, *în special ionii* Cl*împiedică apariţia stării pasive*. Ei produc coroziune în pitting chiar în domeniul de pasivitate.

Temperatura influenţează apariţia stării pasive. Astfel, cuprul în acid azotic concentrat se dizolvă la temperatura obişnuită, dar se pasivează la – 11°C.

Pasivarea apare la o anumită densitate caracteristică fiecărui

metal şi pentru fiecare condiţie de lucru. Există o *interdependenţă între densitatea critică de curent şi timpul de pasivare*. Astfel, într-o soluţie 1 *N* H_2S04 la 290 mA/cm^2 fierul devine pasiv în 12, 5 secunde pe când la o densitate de 15 mA/cm^2 timpul creşte la 848 secunde.

Agitarea soluţiei, *mişcarea electrodului sau ridicarea temperaturii măresc timpul necesar pentru pasivare* la densitate de curent dată.

Fenomenul pasivităţii metalelor are o importanţă cu totul deosebită pentru stabilitatea chimică a metalelor. Un metal cu un caracter electrochimic atât de electronegativ cum este aluminiul, de pildă, nu ar avea nicio utilizare practică dacă nu ar fi pasiv în contact cu numeroase medii corozive.

Posibilitatea de aducere în stare pasivă a multor metale prin polarizare anodică oferă o cale convenabilă de combatere a coroziunii.

3.4. Factorii care influenţează coroziunea electrochimică

Coroziunea electrochimică este influenţată de factori legaţi de *natura metalului şi compoziţia aliajului*, factori legaţi de *natura soluţiei agresive* şi factori legaţi de *condiţiile* în care are loc atacul. De cele mai multe ori acţiunea lor se manifestă simultan, fiind foarte greu să se aprecieze influenţa unui singur factor.

Natura metalului. Se consideră că un metal se corodează într-un mediu dat dacă potenţialul său reversibil este mai mic decât potenţialul oricărui proces catodic posibil.

Cu cât metalul este – mai pur şi mai omogen cu atât este mai rezistent la coroziune.

Stabilitatea aliajelor în diferite medii agresive *depinde de compoziţia chimică şi de structura lor*; cele mai *stabile* sunt *cele cu structură de soluţie solidă*. În cazul soluţiilor solide ce constau dintr-un metal stabil şi unul instabil în mediul coroziv, *componentul* mai *nobil exercită o acţiune protectoare* asupra celuilalt metal, aliajul fiind stabil la coroziune. Această acţiune de protecţie se manifestă în salturi şi numai în cazul în care fracţiunea atomică a componentului mai nobil constituie nj8 din numărul total de atomi ai ambelor

metale (*n* fiind un număr întreg cuprins între 1 şi 7). La atingerea acestor concentraţii de metal mai nobil denumite *trepte de rezistenţă* viteza de coroziune scade în salturi. De exemplu, la oţelurile cu crom scăderea apreciabilă a vitezei de coroziune într-un mediu apare când conţinutul de crom este de 12, 5; 25 şi 37, 5 atom-procente adică 11, 8; 23, 7 şi 35, 8% (în greutate). În tabelul 2.6 sunt prezentate treptele de rezistenţă a unor soluţii solide formate din doi componenţi. Unele sisteme prezintă mai multe trepte de rezistenţă în funcţie de mediul agresiv.

Treptele de rezistenţă ale unor soluţii solide

Aliajul	*Componentul de aliere*	*Treptele de rezistentă (fracţii atomice)*	*Aliajul*	*Componentul de aliere*	*Treptele de rezistenţă (fracţii atomice)*
Ag-Au	Au	2/8; 4/8	Fe-V	V	4/8
Ag-Pd	Pd	4/8	Mg-Ag	Ag	7/8
Au-Pd	Pd	4/8	Mg-C.d	Cd	1/8; 2/8
Cu-Au	Au	1/8; 2/8; 4/8	Mn-Ag	Ag	G/8
Cu-Pd	Pd	2/8; 4/8	Zn-Ag	Ag	2/8
F’e-şi	Şi	2/8	Zn-Au	Au	4/8
Fc-Cr	Ci	1/8; 2/8; 3/8	Ni l’t	Pt	2/8

Aliajele eu structură eterogenă (ce conţin compuşi intermetalici) sunt în general *mai puţin rezistente la coroziune* decât soluţiile solide.

Existenţa neomogenităţilor chimice ale fazei metalice constituie o sursă esenţială de formare la suprafaţa metalului a unor

poziţii preponderent anodice sau catodice, care condiţionează dizolvarea selectivă a componentului mai electronegativ. Prezenţa într-un aliaj a mai multor metale cu tendinţe diferite de dizolvare poate determina micşorarea rezistenţei sale. Este cazul *dealierii* ce apare prin dizolvarea selectivă a nichelului din oţeluri, a staniului, aluminiului şi nichelului din aliajele cu cupru. Fenomenul este periculos deoarece micşorează rezistenţa mecanică a construcţiilor metalice.

Modificarea structurii microcrislaline în timpul tratamentelor termice, poate determina în funcţie de temperatura la care se face tratamentul, de tipul fazelor formate şi de modul de răcire, localizarea poziţiilor anodice şi catodice pe suprafaţa metalului sau aliajului.

Creşterea gradului de prelucrare a suprafeţei metalelor *mă*) *este rezistenţa la coroziune*, în special în perioada iniţială mai ales în cazul coroziunii atmosferice a metalelor şi aliajelor pasivabile, deoarece pe o suprafaţă fin prelucrată peliculele protectoare se formează mai uşor şi sunt mai compacte decât pe o suprafaţă rugoasă.

Tabelul 2.7 redă influenţa metodei de prelucrare a suprafeţei asupra rezistenţei la coroziune a oţelului carbon în atmosferă umedă.

Suprafaţa proaspăt prelucrată este mai puţin rezistentă la coroziune; după ce a stat un timp în contact cu aerul şi s-a format pelicula protectoare naturală, rezistenţa la coroziune ia valoarea normală. De aceea, piesele de precizie proaspăt prelucrate sunt manipulate cu

Rezistenţa la coroziune a oţelului carbon în funcţie de modul de finisare al suprafeţelor

Metoda de finisare	*Timpul până la începerea coroziun*

	ii, zile
Lustruirea cu postav	28
Lustruirea cu hârtie şmirghel:	
— Nr. 5%	20
— Nr. 1 %	10
Prelucrare cu pila	10
Prelucrare la strung	10

grijă iar uneori sunt pasivate în băi pe bază de acid fosforic şi acoperite cu unsori neutre.

— Natura soluţiei agresive poate influenţa prin concentraţia ionilor de hidrogen (*pil*), conţinutul în săruri şi prin prezenţa unor acceleratori sau inhibitori ai coroziunii.

Aciditatea (*pH-ul*) *solului* influenţează în două moduri coroziunea metalelor:

— Modifică procesul de reducere catodică; mărirea acidităţii mediului uşurează depolarizarea catodică;

— Modifică gradul de solubilitate al produselor de coroziune în domeniul în care produsele de coroziune sunt greu solubile, ele se depun pe suprafaţa metalului şi de cele mai multe ori îl protejează.

În funcţie de dependenţa vitezei de coroziune de j-H-ul soluţiei, metalele pot fi împărţite în trei grupe:

— Metale amfotere care se dizolvă în mediu acid şi mediu bazic, viteza de coroziune este scăzută în mediu neutru (fig. 2.14, *a*):

Zn + 2 HC1 → Znlig (H_2; Zn + 2 NaOH → Na2 Zn02 + H_2 (2.29)

— Metale solubile numai în medii acide; stabilitatea lor creşte cu creşterea valorii H-ului (fig. 2.14, *b*):

Cd + H_2S04 → Cdă04 + H_2 (2.30)

Totuşi, fierul la concentraţii mari alcaline este atacat mai ales

la temperaturi ridicate – pelicula de hidroxid feros se dizolvă şi fierul suferă o coroziune intercristalină, denumită *fragilizare alcalină*, *legata*, de formarea unui anton complex, conform reacţiei:

Pe + 2 TSTaOH + 2 H_2O → Na2[Fe (OH) 4] + H_2 (2.31)

— *Metale nobile* a căror viteză de coroziune este foarte mică şi practic independentă de pH-ul soluţiei (fig. 2.14., <?).

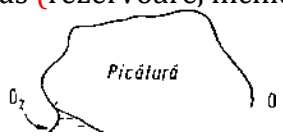
Oxigenul molecular, inevitabil prezent în toate soluţiile aerate poate avea două acţiuni contradictorii:

— Accelerează coroziunea prin depolarizare catodică;

— Măreşte stabilitatea peliculelor protectoare pe suprafaţa metalului.

La concentraţii mici şi medii de oxigen, predomină rolul de agent accelerator al coroziunii; la concentraţii mari de oxigen predomină rolul de agent pasivator. Excepţie fac: aluminiul şi unele metale tranziţionale, care se pasivează uşor la orice concentraţie a oxigenului în soluţie.

Un tip de coroziune frecvent întâlnit în practică, în care rolul principal îl au variaţiile de concentraţie ale oxigenului de-a lungul suprafeţei metalice este *coroziunea cu aer are neuniformă sau cu aerare diferenţială*. Astfel, atunci când pe suprafaţa fierului se află o picătură de apa, coroziunea se produce în centrul picăturii, iar metalul din vecinătatea perimetrului ei rămâne neatacat (fig. 2.15). Aceleaşi procese au loc în adânciturile pieselor metalice, în locurile de îmbinare prin nituiri, la instalaţiile parţial cufundate în lichidul în repaus (rezervoare, închideri hidraulice ale gazometrelor).



O influenţă deosebită asupra proceselor de coroziune o au unele substanţe, prezente chiar în proporţii mici în electrolit, accelerând sau reducând coroziunea.

1 Orice substanţă care adăugată în

V777]/ *uPuTF*/ / //// electrolit exercită o acţiune *depolam Un-e*/*o* // /// iizantă asupra unui proces de *elecdizolvă*

3.4.4.), unii ioni metalici având două

Fig. 2.15. Atacul localizat datorat aeram v „ipâlt" >2 + wp3 + \ nrpfiirn diferenţiale a suprafeţei metalice sub valenţe (Ije, le) precum Şi picătura de apă; agenţii; de complexare (cianuri).

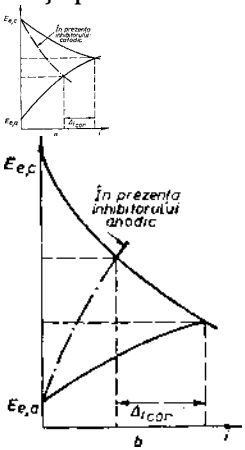


Fig. 2.16. Efectul inhibitorului asupra vitezei (curentului) de

Halogenii împiedică pasivarea metalelor sau distrug peliculele de pasivare, producând coroziunea metalelor în pitting. Agenţii de complexare reduc mult concentraţia de echilibru a ionilor metalici, accelerând ionizarea metalului.

Inhibitorii sunt substanţe anorganice (fosfaţi, cromaţi etc.) sau substanţe organice (amine, piridina, tiouree etc.) care frânează procesul de coroziune, micşorând considerabil viteza reacţiei catodice (fig. 2.16, *a*) sau a procesului anodic (fig. 2.16, *b*).

Condiţiile în care se desfăşoară coroziunea. Cei mai importanţi factori legaţi de condiţiile în care se desfăşoară coroziunea sunt: *temperatura*, *presiunea şi viteza se curgere a soluţiei*.

Efectul temperaturii se manifestă în două moduri:

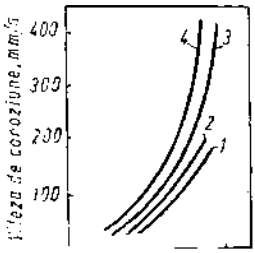
— Intensifică ionizarea metalului şi procesul catodic de reducere;

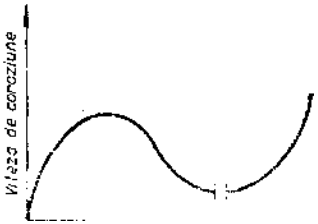
— Accelerează difuzia ionilor prin soluţie, micşorând polarizaţia de concentraţie;

— Modifică solubilitatea oxigenului dizolvat în soluţie.

În figura 2.17 este redată influenţa temperaturii asupra

sistemului Fe/apă. În sistem închis (curba 2) viteza de coroziune creşte liniar cu temperatura, pe când în sistem deschis se obţine un maxim în jurul temperaturii de 80°C, peste care solubilitatea oxigenului în apă scade intens şi gazul părăseşte faza lichidă (curba *2*).





1 – 25 g/l; 2 – 75 g/l; 3 – 180 g/l;
4 – 226 g/l.

În cazul coroziunii fierului în acid clorhidric de diferite concentraţii, creşterea vitezei procesului cu temperatura este mult mai mare (fig. 2. i8).

Sub *acţiunea presiunii* apar tensiuni mari în metal şi în acelaşi timp creşte solubilitatea gazelor (02, CO_2, Cl2 etc.) în soluţie. Este cazul coroziunii prin depolarizare cu oxigen manifestată la cazanele de abur de înaltă presiune.

Viteza de curgere a electrolitului exercită influenţă asupra coroziunii pereţilor metalici al utilajelor care funcţionează în contact permanent cu lichide în mişcare (agitatoare, pompe, conducte, condensatoare). Acţiunea vitezelor mari de curgere a soluţiei se manifestă prin distrugerea peliculei pasivante şi prin mărirea aportului de oxigen la suprafaţa metalului.

Influenţa vitezei de curgere a soluţiei asupra coroziunii fierului (fig. 2.19) poate fi redată sub forma unei curbe cu un maxim. Deoarece viteza de coroziune în medii neutre este limitată de procesul de reducere al oxigenului, intensificarea coroziunii pe prima porţiune a curbei se explică prin creşterea aportului de oxigen cu accelerarea curgerii. Partea descendentă a curbei se datorează pasivării treptate a fierului în condiţiile unui aport suficient de intens de oxigen.

3.5. Procese de coroziune în condiţii specifice în funcţie de condiţiile concrete în care se produce, coroziunea poate fi: *atmosferică*, *subterană*, *microbiologică*, *în prezenţa solicitărilor mecanice* etc.

Coroziunea atmosferică este lina din cele mai răspândite forme de distrugere a metalului; mecanismul său este de natură electrochimică, la care participă de regulă oxigenul.

Atmosfera, îndeosebi cea urbană şi industrială, conţine în afara oxigenului şi umidităţii, impurităţi sub formă de suspensii, particule solide şi o anumită cantitate de gaze.

Coroziunea atmosferică uscată este cea mai puţin periculoasă şi se produce atunci când vaporii de apă aflaţi în atmosferă nu condensează pe suprafaţa metalului. În aceste condiţii, suprafaţa metalelor fin prelucrată se întunecă, din cauza formării unor pelicule subţiri de oxid.

Coroziunea umedă, cea mai frecventă formă se produce atunci când vaporii de apă existenţi în cantitate suficientă în atmosferă se condensează pe suprafaţa metalului în film subţire şi creează condiţii de coroziune electrochimică, similară celor de la imersiunea unui metal într-un electrolit. Pelicula de umiditate, absorbită la suprafaţa metalului conţine acizii rezultaţi prin dizolvarea gazelor agresive din atmosferă:

CO_2 f H_2O H_2C08 şi H_2C03 2 H ++ CO§

(2.32)

SO_2 + HaO H_2S03 şi H_2S03 2 11 + – f SOI".

Grosimea peliculeloi de umezeală depinde de umiditatea relativă a aerului.

Coroziunea în stratul de umezeală prezintă anumite caracteristici. În primul rând difuziunea intensă a oxigenului din aer spre suprafaţa metalului face ca procesul de coroziune atmosferică să decurgă în majoritatea cazurilor prin depolarizare cu oxigen. Numai în cazul unei atmosfere puternic poluate, care formează medii acide depolarizarea decurge prin intermediul ionilor de hidrogen.

În al doilea rând, din cauza grosimii reduse a filmului de lichid

atacul metalului se face în special sub formă de coroziune omogenă.

În mediul rural, unde aerul este mai pur, coroziunea se datorează în special apei. În zonele industriale, coroziunea este cauzată de gazele evacuate, cu precădere bioxidul de sulf, şi de funingine. În atmosfera marină coroziunea este agravată de cantitatea mare de săruri din aer.

Viteza proceselor de coroziune atmosferică depinde de prezenţa impurităţilor şi a gazelor (CO, SO_2, H_2S, NOA, HC1, Cl2 etc.) provenite din activităţile industriale, din arderea combustibililor, din

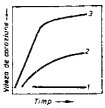


Fig. 2.21. Coroziunea fierului în aer cu umiditatea 90%, impurificat cu gaze şi particule de cărbune şi nisip:

I-aer curat; 2-aer impurificat cu cărbune şi 0,01% SOA; 3-aer impurificat cu 0,01%SO_2 şi cu Si02.

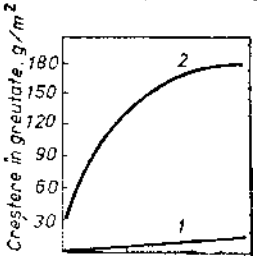


Fig. 2.22. Coroziunea atmosferică a metale:

1.2. tipul cromului; 2-tipul cuprului; *3*

emanaţiile de eşapament etc. în figura 2.20 este prezentată intensiiearea coroziunii fierului în aerul care conţine SO_2.

Coroziunea metalului este apreciabilă în zonele industriale în are atmosfera este impurificată cu particule fine, solide de cărbune, exultat prin arderea combustibililor sau din industria de prelucrare

1.1.5. metanului, precum şi cu particule de Si02 provenite, spre exemplu, lin industria materialelor ceramice, cimentului şi betonului (fig. 2.21), Din punct de vedere al comportării faţă de coroziunea atmosferică, netalele pot fi împărţite în trei categorii (fig. 2.22).

1.6. *Tipul cromului, aluminiului şi aliajelor lor*. În urma formării

mor pelicule cu proprietăţi protectoare foarte bune, coroziunea se >preşte repede (curba *1*). Atmosfera marină, prin acţiunea cloruilor pe care le conţine, poate provoca adeseori coroziunea intercrisalină a aliajelor din această categorie.

1.7.

Tipul cuprului şi plumbului.

După un atac iniţial puternic, viteza de coroziune începe să scadă în timp datorită formării unui strat protector gros (curba *2*).

1.8. *Tipul zincului*, *magneziului*.

La aceste metale peliculele protectoare sunt uşor distruse şi viteza de coroziune va creşte constant în timp (curba 3).

Tot prin proprietăţile peliculelor protectoare se explică şi *influenţa deosebit de puternică a anotimpului* la care a început coroziunea (fig. 2.23). Atunci când metalul începe să se corodeze vara, pelicula de coroziune formată are proprietăţi protectoare bune astfel încât ulterior nici în atmosferă mai bogată în SO_2 nu se mai corodează. Peliculele formate iarna, când prezenţa SOA în aer este în concentraţie mare şi umiditatea este mare, au proprietăţi protectoare foarte slabe, metalele pe care s-au format corodându-se după o lege liniară.

Coroziunea atmosferică a oţelului începe în majoritatea cazurilor la o umiditate relativă a aerului mai mare de 60%, în prezenţa produselor vechi de coroziune şi a impurităţilor de la suprafaţa metalului. Ea decurge prin depolarizare cu oxigen şi cu formarea unui strat afinat, neprotector de rugină cu compoziţia: FeO-7/Fe203 – $0H_2O$.

În atmosferă cu bioxid de sulf, suprafeţele metalice umede adsorb repede acest gaz şi are loc coroziunea după următorul mecanism:

2 SOA + 2 HaO + 02 → 2 H_2S04

2 Fe + 2 H_2S04 + 02 2 FeS04 + 2 H_2O

(2.33)

(Fe2 ++ SOI")

4 Fe + 302 + 2 H_2O → 4 FeO (OH)

Sulfatul feros intră în acţiune cu mediul şi cu ionii de fier şi este

transformat în rugină (FeO (OH).

Dintre compuşii cu azot prezenţi în atmosferă o importanţă mare o are amoniacul, care accelerează foarte mult viteza de coroziune a oţelului.

Cuprul şi aliajele sale expuse în atmosferă la intemperii timp îndelungat prezintă o rezistenţă la coroziune mai mare decât alte metale (tabelul 2.8) datorită formării unei „patine" verzi, care Mnează

TABELUL 2.S

Coroziunea atmosferică a unor metale

Metal	*Viteza de coroziune*, mm/an			
ul	*Atmosferă rurală*	*Atmosferă urbană*	*Atmosferă industrială*	*Atmosferă marină*
Plumb	0,7…1, 4	1, 3…2, O	1, 8…3, 7	1, 8
Cadmiu		2, O…15	15…30	
Cupru	1, 9	1, 5…2, 9	3, 2…4, O	3, 8
Nichel	1, 1	2, 4	4, O…5, 8	2, 8
Zinc	1, O…3, 4	1, O…6, O	3, 8…19	2, 4…15
Staniu		1…5		
Oţel	4, O…60	30…70	40…160	64…250

atacarea ulterioară a metalului. Compoziţia acestui strat protector depinde de climat. În atmosfera rurală pelicula se compune din sulfat de cupru cu mici cantităţi de carbonaţi bazici.

Cuprul expus în atmosferă ce conţine urme de hidrogen sulfurat se distruge rapid; expus în prealabil la acţiunea aerului curat el devine rezistent, datorită stratului de oxid format. În aerul poluat cu bioxid de sulf, în prezenţa umezelii are loc un atac

puternic:

so2 + z → zo3

2 Cu + 1/2 02 → Cu20 (2.34)

Oxidul cupros format absoarbe componenţii corozivi din atmosferă (SOA) formând săruri bazice stabile, cu proprietăţi protectoare:

1.3.6. Cuno + KO, + 3/2 02 + 3 H_2O → 3 Cu (OH) 2 – Cuă04 (2.35)

Coroziunea subterană reprezintă *procesul de distrugere a construcţiilor metalice îngropate în sol*, total sau parţial (conducte, rezervoare, stâlpi metalici de susţinere etc.).

Coroziunea subterană se datorează fie curenţilor de dispersie (vagabonzi), fie naturii agresive a solului.

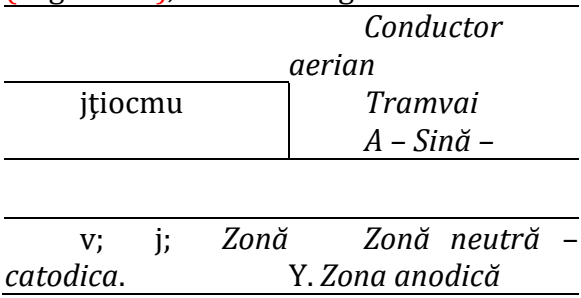


Fig. 2.24. Schema de principiu a mecanismului coroziunii prin curenţi de dispersie.

Curenţii de dispersie provin din scurgerile de la sursele de curent continuu (curentul alternativ practic nu produce coroziune): căile ferate electrice, tramvaiul, metroul, instalaţiile pentru protecţia catodică, cuvele de electroliză, aparatele de sudură electrică. Drumul curenţilor vagabonzi poate fi împărţit în trei zone (fig. 2.24):

— Zona catodică sau de intrare, nepericuloasă;

— Zona neutră, de trecere, nepericuloasă;

— Zona anodică sau de ieşire a curenţilor. Ea este periculoasă şi coroziunea apare sub formă de plăgi, în adâncime.

Cu cât rezistenţa solului va fi mai mică cu atât trecerea curentului electric este uşurată (solurile argiloase favorizează apariţia curenţilor de dispersie într-o măsură mult mai mare decât

cele nisipoase).

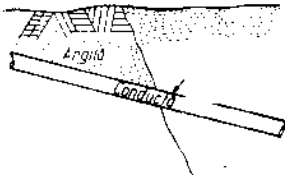
Combaterea, acţiunii distrugătoare a curenţilor de dispersie se realizează prin drenaje electrice sau prin creşterea rezistenţei ohmice a solului.

Coroziunea subterană cauzată de acţiunea solului asupra instalaţiilor metalice reprezintă un proces complex, influenţat de un mare număr de factori. Distrugerea are loc numai în solurile cu o anumită umiditate, care pot fi considerate de fapt sisteme coloidale poroase. *Viteza de coroziune în sol creşte cu creşterea umidităţii*. Dintre componenţii chimici sunt importanţi cei solubili în apa din sol: acizi, baze, sulfaţi, cloruri, carbonaţi, precum şi unele gaze ca: bioxid de carbon, oxigen, hidrogen sulfurat.

Coroziunea în sol decurge după un mecanism electrochimic, procesul catodic predominant fiind reducerea oxigenului. De aici pericolul intensificării atacului coroziv prin apariţia coroziunii cu aerare diferenţială. Astfel, o conductă subterană care traversează un strat argilos şi unul nisipos (fig. 2.25) se va coroda mai puţin în stratul nisipos, prin care oxigenul poate difuza mai uşor la suprafaţa metalului.

3 c. m

Coroziunea microbiologică reprezintă *distrugerea meta*lelor *sub acţiunea microorganismelor*. Se apreciază că datorită acestui tip de coroziune, distrugerea subterană sau marină a oţelului creşte cu aproximativ 10%.



Atacul bacteriilor asupra metalelor poate fi rezumat astfel:

— Influenţa directă asupra reacţiilor anodice şi catodice prin deplasarea echilibrului electrochimic (depolarizare). De exemplu coroziunea fierului prin intermediul bacteriilor decurge conform următorului mecanism:

8 HaO 8 OH+ 8 H +

4 Fe – * 4 Fe2 ++ 8 *e* (anod)

8 H ++ 8 ep8H (catod)

SE „+ 8 H BactpS2 – + 4H_2O (depolarizare catodică)

Fe2 ++ S_2” → Fea (anod)

1.3.7. Fe2 ++ 6 (OH) → 3 Fe (OH) 2 (anod)

4 Fe + SOF+ 4H_2O → Fea + Fe (OH) 2 + 2 OH

— Crearea mediilor corozive ca: H_2S, H_2S04, îfH3 sau acizi organici;

— Formarea prin metabolismul lor a pilelor cu aerare diferenţială;

— Apariţia unor incluziuni provocate de înmulţirea microorganismelor.

Coroziunea bacteriană poate fi prevenită prin metode bacteriostatice (tratarea cu clor, cloramină, cromat) şi prin acoperirea suprafeţelor cu straturi protectoare.

Coroziunea în prezenţa solicitărilor mecanice. În majoritatea cazurilor, *construcţiile metalice sunt supuse acţiunii simultane a agentului coroziv şi a diferitelor solicitări mecanice*. Dubla solicitare duce la distrugerea mult mai rapidă a metalului, decât în cazul în care ar acţiona numai câte unul din factori. În figura 2.26 este redată influenţa mărimii forţelor de tracţiune asupra coroziunii oţelului.

După modul în care acţionează, efortul mecanic poate determina fisurarea corozivă, oboseala la coroziune, coroziunea prin frecare şi cavitaţia corozivă.

Fisurarea corozivă constituie sensibilizarea materialului determinată de prezenţa unei *solicitări mecanice statice*, indiferent dacă sunt tensiuni interne şi deformări proprii sau solicitări exterioare precum şi a *unui agent agresiv*, capabil să atace cel puţin umil din componenţii aliajului. Fig 2.26. Influenţa în general, acest tip de coroziune este specifică mărimii forţei de tracoţelurilor inoxidabile austenitice, feritice, martenţ une asupra coroziunii sitice, oţelurilor slab aliate, aliajelor de aluminiu soiuti – d-NH_2 no” la Al-Cu, Al-Zn, Al-Mg), aliajelor pe bază de cupru 80°C.

(Cu-Zn), de titan sau de nichel.

Dintre agenţii chimici capabili să provoace acest tip de coroziune primul loc îl ocupă soluţiile de cloruri; în afară de acestea

mai sunt alcaliile puternice pentru oţeluri, amoniacul şi aminele pentru aliajele de cupru, clorura ferică pentru aliajele de aur (tabelul 2.9).

Procesul fisurării corozive constă în două stadii: unul de *inducţie*, în care solicitarea mecanică joacă rol secundar şi altul de *propagare* (*dezvoltare*) *a fisurii*. Durata primului stadiu este mult mai mare decât cea a celui de-al doilea. Fisurile pot fi *intercristaline* sau *transcristaline*, perpendiculare pe direcţia solicitării maxime.

S-a constatat că vârful fisurii prezintă viteză foarte mare de dizolvare a metalului. Aceasta se datorează faptului că pe măsură ce fisura avansează, aceasta se deschide tot mai mult sub acţiunea solicitărilor mecanice aşa încât fisura conţine în realitate un volum de soluţie mult mai mare decât volumul metalului dizolvat.

Spre deosebire de oboseala mecanică, ce prezintă de obicei o singură crăpătură transcristalină, suprafaţa de ruptură la coroziune sub tensiune se prezintă sub forma unei *reţele de fisuri fine*. Exemplu tipic este fisurarea alamei a. Piesele de alamă laminate, ştanţate etc. prezintă tensiuni interne; expuse în atmosferă de amoniac sau de derivaţi ai amoniacului, în prezenţa oxigenului, a apei şi a bioxidului de carbon se fisurează. Uneori procesul este atât de intens încât piesa se distruge de la sine în bncăţi mărunte.

TABELUL *2.9*

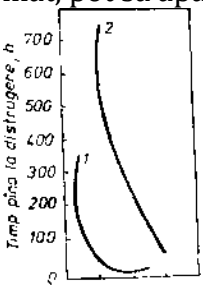
Medii ce pot provoca coroziunea datorită tensiunilor

Materialul de construcţie	Atacul		*Mediul atacant*	*Observaţii*
	Jnlercristalin	*Transcristalin*		
Oţel C…	*		Soluţii de azotat	
	*		Acid azotic	
	*		Soluţii de hidroxizi alcalini	
	*	*	HCN	

	*	*	NHI lichid	
	*		NH_4OH cu adaosuri (CO_2 + HCN; H_2 + HCN; H_2S + CO_2 + HCN; CO_2 + H_2S; CO_2 + amine)	
	*		Amine	
Oţeluri cu Cr Inoxidabile		*	Soluţii de halogenuri	Exceptând fluorurile
		*	Apă de mare	
Oţeluri austenitice Cr-Ni		*	Soluţii de halogenuri	Exceptând fluorurile
		*	Apă de mare	Sub presiune
		*	Hidroxizi alcalini	
Aliaje de aluminiu	*		Apă de mare	
	*		Soluţii de NaCl	Aerate
Aliaje de magneziu		*	Apă	Aerate
		*	NaCl + Kalr04	
Aliaje de cupru	*		NH_3 umed	Cu precădere la „struc tura alfa”.
		*	NHS umed	Cu precădere la „struc

				tura beta”.
	*	*	Amine	
Aliaje omogene				
metale nobile:				
Cu-Au	*		FeCl3, Cull2. Fea (S04) 3	În soluţii slab oxidate
Ag-Au	*	*	Apă regală, HN03 H_2Cr04	Atacul cu precădere în tercristalin; în soluţii
Ag-Pd		*		puternic oxidate, cu pre
Ag-Pt	*		FeCl3	cădere transcristalin.

Un aspect particular al coroziunii figurante îl constituie*friabilitatea alcalină* a fierului şi oţelului, determinată de acţiunea comună a tensiunii şi agentului agresiv (soluţii alcaline concentrate), în special la temperaturi şi presiuni ridicate. În zonele tensionate, la îmbinările prin nituri sau în locul în care metalul este deformat, pot să apară fisuri.



Corodarea figurantă apare şi la oţelurile înalt aliate în contact cu soluţii concentrate de NaOH (peste 4.000 mg/l). În figura 2.27 este redată influenţa concentraţiei soluţiei alcaline, a temperaturii şi presiunii asupra rezistenţei oţelului carbon, folosit la construcţia

cazanelor de abur.

Friabilitatea alcalină prezintă pericol pentru cazanele sub presiune. Formarea crăpăturilor în cazan depinde de agresivitatea apei de cazan şi de tensiunile locale.

Agresivitatea apei de cazan este dată de alcalinitatea relativ mare şi de conţinutul mare de săruri (duritate). Carbonaţii, sulfaţii şi clorurile de calciu şi magneziu din apă se depun pe pereţii cazanului şi formează o crustă sub care apa se evaporă intens. În porţiunile respective ale suprafeţei cazanului, concentraţia de săruri şi ale-alii creşte considerabil şi oţelul este atacat conform reacţiei [2.31]:

Fe + 2 XaOH + 2H_2O → Na2[Fe (OH) 4] + H_2

S-a constatat că, în cazul când acţionează tensiuni mecanice mici, fisurarea nu are loc, chiar pentru o agresivitate chimică relativ mare a apei de cazan.

Friabilitatea alcalină este întâlnită, şi la suprafeţele de încălzire ale evaporatoarelor, condensatoarelor ete.

Oboseala la coroziune apare *sub influenţa acţiunii combinate a mediului coroziv şi a solicitărilor dinamice* (tensiuni ciclice sau alternative).

În absenţa unui mediu agresiv, ca urmare a solicitărilor periodice, apare fenomenul de *oboseală*. Aceasta constă în deplasarea cristalelor după anumite planuri de alunecare, care are ca efect modificări plastice şi numai dacă tensiunea depăşeşte o anumită valoare (limita la oboseală) apar fisuri în aliaj. Dacă intervine şi procesul de coroziune, valoarea limitei la oboseală scade foarte mult, mediul coroziv distruge cu uşurinţă zonele afectate, creând condiţii favorabile pentru fisurarea metalului. Fisurarea în acest caz este, de obicei, *transcrislalină* şi mai rar *intercristalină*.

În urma solicitării mecanice formarea stratului protector de oxid pe suprafaţa metalului este împiedicată şi este favorizată, în schimb, dezvoltarea coroziunii în puncte (ciupitură adâncă cu o formă îngustă, terminată în unghi ascuţit). Din momentul formării unei ciupituri se produce o creştere accentuată a efortului local la tracţiune, în urma 3 oncentrării sale la bază. Aceasta poate reprezenta o zonă anodică icţionând ca amorsă de rupere, sub

influenţa solicitărilor alternative.

Oţelurile carbon, oţelurile feritice, aliajele de aluminiu şi magnesiu se caracterizează printr-o rezistenţă scăzută la coroziune prin iboseală.

Coroziunea prin frecare constă în *micşorarea dimensiunilor pieselor mplate*, *aflate în mişcare relativă*, *însoţită se reducerea considerabilă*

4) *rezistenţei la oboseală*, sub acţiune mecanică şi a unui agent agresiv chiar şi oxigen atmosferic). Pe suprafeţele de contact supuse eforului de forfecare va avea loc transferul particulelor de metal de pe (suprafaţa unei piese pe suprafaţa celeilalte. După un timp, cantitatea, le metal aglomerată în acest mod se va detaşa. Mărimea distrugerii lepinde de frecvenţa deplasărilor relative ale pieselor şi de umidiatea aerului.

Cavitaţia corozivă reprezintă *distrugerea metalelor sub acţiunea agenţilor agresivi cu un regim turbulent se curgere sau cu debit foarte n-are*. Jeturile de lichid distrug prin lovire pelicule protectoare de ixizi, iar metalul descoperit se va coroda intens. La viteze foarte mari le curgere, când se formează în fluid goluri de presiune înaltă, se proluce nu numai distrugerea peliculei dar şi smulgerea unor porţiuni aici de metal, suprafaţa metalului prezentând adâncituri sub formă le scoică. Acest tip de coroziune se observă la paletele agitatoarelor u elice, la pompe, ţevi, supape.

Materialele metalice foarte dure şi cu rezistenţă mare la întindere, a oţel urile inoxidabile austenitice, precum şi aliajele cu structură aicrocristalină rezistă cel mai bine la distrugerile prin cavitaţie.

3.

METODE DE PROTECŢIE ANTICOROSIVĂ

Prevenirea şi combaterea coroziunii reprezintă o problemă importantă. *pentru economia naţională*, justificată de necesitatea siguranţei în exploatarea instalaţiilor şi de necesitatea asigurării calităţii corespunzătoare produsului fabricat.

Stabilirea metodei de protecţie anticorosivă a unui utilaj este determinată de natura şi concentraţia mediului agresiv, de tipul de

construcţie şi de condiţiile de exploatare.

Micşorarea vitezei procesului de coroziune se poate face prin crearea artificială a unor *obstacole cinetice* în calea reacţiei de coroziune: *îndepărtarea depolarizantului catodic*, *inhibarea reacţiilor*, *izolarea metalului de mediul coroziv prin aplicarea de straturi protectoare de natură diferită*.

Altă cale de combatere a coroziunii este imprimarea unei *stabilităţi termodinamice prin modificarea potenţialului de electrod: alierea cu unele metale şi polarizarea catodică*.

Alegerea variantei de protecţie trebuie făcută în faza de proiectare a utilajului asigurându-se eficienţa maximă la un cost minim, ţinând seama de cheltuielile de întreţinere şi reparaţie, pe toată durata de funcţionare a utilajului. Xu totdeauna materialele cele mai ieftine sunt şi cele mai economice. Un utilaj perfecţionat, confecţionat dintr-un material obişnuit necesită reparaţii la intervale mai scurte decât cel confecţionat dintr-un material mai scump, dar mai rezistent.

Protecţia anticorosivă se realizează prin:

— Alegerea materialului de construcţie adecvat scopului propus;

— Alegerea raţională a tipului de construcţie şi a condiţiilor de exploatare a utilajelor;

— Aplicarea straturilor protectoare metalice şi nemetalice;

— Reducerea agresivităţii mediului coroziv;

— Metode electrochimice de protecţie.

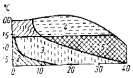
1.4.3. Alegerea materialului de construcţie

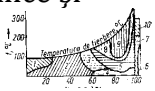
Alegerea raţională a materialului pentru executarea utilajului telitologic constituie principala metodă de prevenire şi combatere a oroziunii; ea este determinată de agresivitatea mediului cu care instaaţia vine în contact şi de condiţiile de exploatare. La selecţionarea materialului trebuie să se ţină seama de ansamblul proprietăţilor nimice, mecanice şi termice ale materialului şi de costul său.

3) Criterii de selecţionare

Comportarea la coroziune se apreciază după valorile pe care

lerezintă viteza de dizolvare a materialului în mediul agresiv dat (vezi abelul 2.1). După acest criteriu se foloseşte aluminiul în condiţii atmosferice, oţelul inoxidabil în medii oxidante, plumbul şi fonta ilicioasă în acid sulfuric, rocile naturale acide în acizi minerali etc. n anexele 3, 4, 5 este prezentată comportarea unor materiale uzuale e construcţie în diferite medii corozive, iar în figurile 3.1 şi 3.2 sunt rezentate diagrame de rezistenţă la coroziune a materialelor metalice şi





[zol, %
[HCL], */

g. 3.1. Diagrama de rezistenţă a aterialelor în HCL; domeniul de rezistenţă:

Fig. 3.2. Diagrama de rezistenţă a materialelor în H_2S04, domeniul de rezistenţă:

— Ta, Ag, Pt, metal Monel (în zisenţa aerului), sticlă, grafit; – Ta, Ag, Pt, sticlă, grafit, răşină fe→l formaldehidică cu umplutura de best (faolit), copolimer clorură de nu-clorură de viniliden (saran); – Ta, Pt, Ag, bronz silicios, sticlă, atât, saran, cauciuc; 4-Ta, Pt, *g*, sticlă, grafit; 5-Ta, Ag, Pt, iclă, grafit, faolit, saran, cauciuc.

7 – Pb, oţel inoxidabil Cr-Ni, cu adaos; de molibden, sticlă, grafit, faolit, Cu „metal, Monel, bronz de aluminiu;

1.3. Pb, fontă silicioasă, oţel inoxidabil cui Cr, Ni şi Mo, sticlă, grafit, faolit, Cu „metal Monel, bronz de aluminiu; 3 – Pb, fontă silicioasă, grafit, oţels inoxidabil; 4 – Pb, oţel carbon, oţel1 inoxidabil, fontă silicioasă, grafit, sticlă; 5-fontă silicioasă, Pb, oţel inoxidabil „sticlă, grafit; 6-oţel carbon, oţeluri: inoxidabile; 7-oţel inoxidabil, oţell carbon; 8-fontă silicioasă, sticlă;

4. fontă silicioasă, sticlă; *10*-sticlă»

nemetalice în acid clorhidric şi respectiv în acid sulfuric, de diferite concentraţii.

Indicaţiile existente privind rezistenţa materialelor în diferite medii au un caracter orientativ, de recomandare. Pentru aprecierea responsabilă şi cuprinzătoare a comportării materialelor este

necesar să se efectueze teste experimentale, în condiţiile practice impuse de funcţionarea utilajelor din industria chimică. În prezenţa mediilor puternic agresive, la presiuni şi temperaturi apreciabile.

Astfel, hidrogenul în condiţii obişnuite de temperatură şi presiune nu impune folosirea unui material special pentru construcţia instalaţiilor. La sinteza amoniacului, hidrogenul şi azotul fiind la temperatura de 450°C şi presiuni peste 300 at necesită luarea unor precauţii speciale.

Metalele şi aliajele sunt cele mai utilizate materiale de construcţie, datorită proprietăţilor mecanice şi termice superioare precum şi uşurinţei de prelucrare cu mare precizie. Limitarea utilizării se datorează corodării lor intense în medii puternic agresive şi faptului că sunt deficitare pe plan mondial.

Îmbunătăţirea capacităţii de pasivare a materialelor metalice se poate realiza piin aliere cu un component protector. Metoda este aplicată la elaborarea oţelurilor cu crom şi la obţinerea aliajelor refractare, unde ca elemente de aliere sunt folosite: aluminiul, cromul şi siliciul.

Protecţia împotriva coroziunii cu ajutorul materialelor nemetalice este larg utilizată în industria chimică, în special odată cu apariţia şi diversificarea materialelor plastice. La confecţionarea instalaţiilor pentru sinteza acizilor minerali şi organici se utilizează materiale plastice, produse ceramice, roci naturale şi artificiale, la realizarea unor piese şi subansambluri sau sub formă de straturi protectoare.

Materialele nemetalice trebuie ca pe lângă stabilitatea chimică să aibă o bună rezistenţă mecanică şi termică, să fie impermeabile pentru lichide şi gaze, să fie uşor de prelucrat, să aibă o greutate volumetrică mică.

În construcţia utilajului chimic se recomandă îmbinarea metalelor şi aliajelor cu materiale nemetalice.

Alegerea materialului de construcţie trebuie să ţină seama de forma şi dimensiunile piesei. De exemplu, la ventile, nituri etc. atacul agentului agresiv fiind concentrat pe suprafeţe mici are un efect de corodare mult superior atacului în condiţii identice, dar pe suprafeţe

mari.

Din considerente economice, alegerea materialului de construcţie metalică sau nemetalică nu se opreşte întotdeauna asupra materialului cu rezistenţa chimică maximă, în mediul coroziv considerat… Uneori se preferă materiale mai puţin rezistente, dar cu cost redus, mai ales în cazul utilajelor cu durată de funcţionare mai mică.

Selecţionarea greşită a materialului duce la o uzură prematură, a utilajului şi la scoaterea lui rapidă din funcţiune.

3.1.2. Mărirea rezistenţei la coroziune prin prelucrare termică şi mecanică în cazul folosirii materialelor metalice pentru confecţionarea utilajelor există posibilitatea *îmbunătăţirii rezistenţei la coroziune prin prelucrarea suplimentară*, *în scopul reducerii activităţii lor electrochimice*. Aceasta se realizează prin *aplicarea tratamentelor mecanice şi termice*, *care asigură o structură cât mai omogenă şi eliminarea tensiunilor interne*.

Oţelul austenitic 18 – 8 devine insensibil la coroziune intercristalină dacă după sudare şi deformare la cald este reîncălzit la 950 – 1150°C şi răcit brusc (fenomen denumit regenerarea oţelului). După acest tratament oţelul va prezenta o singură fază cu structură cubică. Omogenitatea structurii microcristaline îi conferă oţelului o rezistenţă mare la coroziune electrochimică. Prin laminare, presare sau forjare metalele dobândesc o structură deosebită, cu o mare rezistenţă la coroziune.

Tratamentele termice măresc omogenitatea aliajelor, incluziunile catodice trec în soluţia solidă, împiedicând astfel formarea pilelor locale de coroziune. Se poate da ca exemplu călirea oţelului carbon cu trecerea incluziunilor de carbură de fier în soluţia solidă şi călirea duraluminiului cu trecerea incluziunilor de CuA12 în soluţia solidă, tratamente care micşorează apreciabil atacul ulterior al acizilor neoxidanţi.

Materialele obţinute prin presarea pulberilor de metale sau de aliaje, urmată de coacerea la temperatură apropiată de temperatura lor de topire posedă o mare permeabilitate, motiv pentru care pot fi utilizate la confecţionarea filtrelor speciale. Astfel, filtrele din oţel

inoxidabil cromnichel se folosesc la filtrarea soluţiilor concentrate şi fierbinţi de acid azotic şi la dispozitivele pentru barbotarea gazelor în lichide corozive.

1.4.4. Alegerea tipului de construcţie şi a condiţiilor optime de exploatare în condiţiile de exploatare, construcţiile metalice sunt supuse atât atacului agentului oxidant cât şi solicitărilor mecanice şi termice. Pe aceeaşi porţiune de suprafaţă se însumează de obicei influenţa mai multor factori, ceea ce produce o distrugere rapidă a metalului în acele locuri. Tipul de construcţie şi condiţiile de exploatare influenţează amplasarea şi localizarea atacului.

5) Indicaţii privind asamblarea utilajului

Durata de funcţionare a unui utilaj poate fi mult prelungită dacă se operează modificări raţionale în *modal de construcţie şi de asamblare a diferitelor detalii*.

Sursele de intensificare a procesului de coroziune, legate de tipul de construcţie a utilajului, sunt: contactele metalelor de natură diferită, sudurile, porţiunile tensionate ale materialului metalic, fisurile şi rosturile înguste, spaţiile de stagnare a lichidului agresiv.

În condiţiile contactului între metale diferite, coroziunea va depinde de potenţialele luate de metale în mediul agresiv dat şi de raportul ariilor anodice şi catodice.

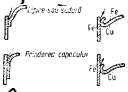
La îmbinarea prin nituire, niturile de metal cu potenţial de electrod mai negativ decât potenţialul tablei se distrug rapid. Coroziunea utilajului nu se produce dacă suprafaţa mică a nitului funcţionează drept catod, iar suprafaţa mare a tablei are rol de anod.

Coroziunea oţelului cu conţinut până la 13% crom creşte în contact cu metale şi aliaje care au potenţiale mai electropozitive. Stabilitatea plumbului şi a staniului se înrăutăţeşte simţitor în contact cu metale mai nobile sau cu oţelul inoxidabil. Aluminiul se corodează puternic în contact cu cuprul şi aliajele sale.

Contactul oţelului obişnuit cu oţelul inoxidabil sau cu aluminiul produce intensificarea coroziunii ambelor metale; la început oţelul carbon are rol de anod, dar produsele sale de coroziune îngreuiază accesul oxigenului, necesar pentru întreţinerea stării pasive, pe suprafaţa celuilalt metal şi acesta începe din această cauză să se

corodeze.

La îmbinarea tablei bimetalice trebuie alese acele variante constructive care evită contactul ambelor metale cu mediul coroziv, în figura 3.3 sunt prezentate modificările ce trebuie aduse îmbinărilor atunci când din anumite motive utilajul nu se mai confecţionează



Îmbinare laterală

Fig. 3, 3. Modul de executare corectă a îmbinărilor în cazul în care utilajul este confecţionat:

oân întregime din cupru; *b* din bimetal oţel-cupru.

EZZ

EZZZZZ2 a b

Fig. 3.4. Forme de suduri: a – raţionale; fa – incorecte.

din cupru (cazul *a*) ci din oţel şi cupru (cazul *b*). În cazul al doilea, printr-o asamblare corectă, nici porţiunile tăiate ale tablei, nici porţiunile cu metal mai puţin rezistent nu vin în contact cu agentul agresiv.

Coroziunea prin contact poate apărea şi la îmbinarea tablelor prin sudură. De aceea trebuie să se asigure în cusătură o compoziţie apropiată de cea a metalului de bază, pentru a se evita coroziunea electrochimică. Forma sudurii, trebuie astfel aleasă ca să reţină cât mai puţină umezeală, să asigure o îmbinare continuă, linăr fără unghiuri ascuţite. La îmbinarea conductelor sau a mantalelor cilindrice se preferă sudura cap la cap în locul sudurii prin margini suprapuse (fig. 3.4).

În general, în asamblarea pieselor se evită contactul între metale diferite. Dacă din anumite considerente tehnologice acest lucru nu poate fi evitat, se izolează cele două metale în locul de contact cu garnituri din materiale plastice, cauciuc, răşini, lacuri sau se acoperă contactul bimetalic, pe cale galvanică, cu straturi de metale protectoare, cu potenţial mai negativ decât al ambelor metale de construcţie.

În părţile tensionate ale con – strucţiilor metalice apar fenomene de coroziune analoage celor produse la contactul bimetalic. Porţiunile, mici, intens tensionate.

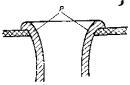


Fig. 3.5. Influenţa tensiunilor interne asupra coroziunii:
P – părţi deosebit de corodate.

se corodează puternic, în contact cu suprafeţe mari, mai puţin solicitate mecanic, deoarece se produce o localizare a poziţiilor anodice în porţiunile supratensionate. În practică, acest tip de distrugere se întâlneşte la porţiunile mandrinate ale ţevilor fierbătoarelor de la cazanele cu abur (fig. 3.5) sau ale evaporatoarelor.

Proiectarea utilajului industrial şi alegerea tehnicilor de montare trebuie să ţină seama că instalaţiile să aibă coeficienţi minimi de concentrare a tensiunilor.

Porţiunile concave, rosturile înguste şi fisurile unor agregate se corodează datorită condensării umidităţii în acele locuri şi dezvoltării unei coroziuni locale intense.

În zonele de stagnare ale electrolitului se observă o coroziune intensă datorită aerării neuniforme a metalului. Astfel, racordurile de scurgere trebuie sudate cap la cap pentru a permite lunecarea completă a lichidului. Fundal recipienţilor trebuie realizat astfel încât să permită îndepărtarea sedimentelor. Construcţia va fi continuă (fig. 3.6, *a*), evitându-se unghiurile interioare (fig. 3.6, *b* şi c).

Schimbările de proiectare pot preveni fisurarea prin coroziune sub tensiune. Astfel se recomandă utilizarea cazanelor de oţel sudat în locul celor nituite, unde fragilitatea caustică a fost provocată de concentrarea solidelor la scăpările mici de la îmbinările nituite. Asemenea pierderi nu apar la cazanele sudate.

6) Alegerea condiţiilor optime de exploatare

Aplicarea unor condiţii tehnologice de exploatare bine alese contribuie în mare măsură la prelungirea duratei de funcţionare a utilajelor. Se recomandă să se menţină *condiţii cât mai uniforme de*

lucru, să se evite, pe cât posibil, alternările de medii oxidante şi reducătoare, acide şi bazice, calde şi reci, chiar dacă metalul este considerat stabil în condiţiile respective.

Condiţii de intensificare a coroziunii pot să apară în numeroase cazuri, dintre care menţionăm:

— Variaţii locale în concentraţia soluţiei, care duc la coroziunea suprafeţei în contact cu soluţia diluată;

— Repartizarea neuniformă a temperaturii poate provoca tensiuni în elementele unei instalaţii. Ca exemple: stropirea cu lichid coroziv a unei suprafeţe metalice fierbinţi, încălzirea neuniformă direct la flacără a unor vase de reacţie, menţinerea în poziţie incomplet scufundată a serpentinelor de răcire sau încălzire;

— Viteza de curgere a lichidului nu corespunde stabilităţii materialului metalic. Pentru fier şi zinc, metale uşor pasivabile, la care rolul preponderent îl are aportul de oxigen, viteza mare de curgere nu afectează coroziunea. Pentru cupru, rolul predominant îl are îndepărtarea ionilor metalici. Deci porţiunile spălate cu viteză mare de către soluţia agresivă se corodează intens.

În cazul în care curgerea devine turbulentă poate apărea fenomenul de cavitaţie, mai ales în zonele de trecere bruscă şi în zonele aflate la presiune joasă.

Prevenirea coroziunii în acest caz se face prin alegerea unei forme aerodinamice a construcţiei metalice, care să prevină o curgere turbulentă, cât şi prin crearea unor condiţii hidrodinamice care să asigure distrugerea minimă sub acţiunea coroziunii.

Îmbunătăţiri ale fluxului tehnologic cum ar fi: micşorarea duratei de contact a pieselor cu gazele calde şi evitarea plasării construcţiilor metalice în drumul unui curent rapid de gaze calde pot micşora sensibil pierderile rezultate prin coroziune.

Astfel, în fabricile de azotat de amoniu se produce coroziunea sub acţiunea acidului azotic a utilajelor umede (preîncălzitorul de acid, neutralizatorul de amoniac-acid azotic, instalaţiile de concentrare prin evaporare). Coroziunea este puternic accelerată de creşterea locală de temperatură prin aportul căldurilor de reacţie degajate. Pentru prevenirea coroziunii s-a realizat în acest caz

reducerea temperaturii prin scăderea presiunii aburului şi prin efectuarea neutralizărilor sub vid.

Coroziunea prin frecare poate fi redusă prin ungerea corectă a suprafeţelor metalice în contact cu uleiuri lubrifiante.

1.4.5. Aplicarea straturilor protectoare anticorosive şi refractare

Acoperirile de protecţie sunt frecvent utilizate pentru combaterea coroziunii. Efectul lor protector se bazează fie pe principiul izolării complete a metalului de agentul coroziv, fie pe încetinirea reacţiei ce ar urma să se producă între metal şi soluţia corozivă. Suprafaţa metalică care nu are o rezistenţă proprie la coroziune se acoperă cu un strat dintr-un metanal mai rezistent.

Aplicarea straturilor protectoare constituie astăzi o tehnologie cu o dezvoltare considerabilă, datorită rolului important dobândit de metalele prelucrate în diverse ramuri ale economiei mondiale.

La alegerea unei acoperiri trebuie să se ţină seama atât de natura mediului coroziv, cât şi de particularităţile funcţionale ale pieselor ce urmează să fie protejate.

Din punct de vedere al compoziţiei, acoperirile protectoare se pot clasifica în: *acoperiri metalice*, *acoperiri pe bază de compuşi anorganici şi acoperiri pe bază de compuşi organici*.

Independent de natura lor şi de modul de aplicare, stratul protector trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: să fie *continuui compact*, *aderent*, *neporos*, *să aibă stabilitate chimică* în condiţiile de exploatare impuse, să aibă *rezistenţă mecanică* ridicată pentru ca să nu se deterioreze.

3.3.1 Tratamente preliminare de pregătire a suprafeţelor în scopul protecţiei anticorosive

Ca rezultat al procesului de producţie, operaţiilor de testare, de transport, de depozitare şi de funcţionare, pe suprafaţa pieselor metalice se găsesc impurităţi; prezenţa lor scurtează considerabil durata protecţiei şi prejudiciază aspectul suprafeţelor şi calitatea protecţiei. Acestea pot fi: grăsimi depuse pe suprafaţa metalului cu ocazia prelucrărilor, a etanşărilor, a conservării, oxizi (rugină, ţunder) rezultaţi chiar din metal în urma proceselor chimice de

oxidare precum şi corpuri străine propriu-zise (pământ, praf, nisip etc.).

De aceea, înainte de aplicarea stratului protector suprafeţele metalice sunt pregătite prin procedee mecanice, chimice şi electrochimice.

Prelucrarea mecanică urmăreşte *îndepărtarea de pe suprafeţele metalice a oxizilor şi impurităţilor*. Aceasta se realizează prin mai multe operaţii, în funcţie de gradul de impurificare al suprafeţei şi de gradul de finisare al suprafeţei cerut de procesul tehnologic.

Rectificarea *îndepărtează stratul superficial de metal eu materiale abrazive şi asigură o bană rugozitate a suprafeţei* prelucrate. Se folosesc discuri-perii din sârmă de oţel, discuri abrazive, discuri din pânză sau hârtie acoperite cu pulberi abrazive, acţionate de maşini electrice sau pneumatice.

Sablarea constă în *proiectarea unui jet de nisip uscat*, de granulaţie 1, 5 – 2 mm *sau de alice de fontă ori corindon pe suprafaţa metalică*, cu ajutorul unui curent de aer comprimat sau de apă. În urma acestei operaţii pe lângă curăţire se obţine şi o anumită asperizare a suprafeţei, necesară uneori pentru a se ameliora aderenţa acoperirii protectoare. Sablarea nu se recomandă pentru suprafeţele ce urmează să fie acoperite cu un strat decorativ sau pentru cele la care sunt necesare dimensiuni precise.

Curăţirea rapidă a metalului de vopsele vechi, grăsimi, ţunder şi oxizi se realizează prin *metoda termi*că cu flacără oxiaeetilenică cu exces de oxigen. Apoi reziduurile se înlătură cu perii de sârmă şi un curent de aer comprimat, obţinându-se o suprafaţă curată şi uscată.

Lustruirea constă în *finisarea superioară a suprafeţei metalice prin eliminarea microneregularităţilor*. Se folosesc pulberi abrazive foarte fine îmbibate în paste de lustruit şi aplicate pe discuri de pâslă, acţionate de maşini electrice portabile sau cu cablu flexibil.

Degresarea este operaţia de *îndepărtare a materiilor grase de pe suprafeţele metalice prin dizolvare*, emulsionare şi saponificare. Poate fi efectuată cu ajutorul solvenţilor organici inflamabili (petrol, benzină, toluen, benzen, white-spirit etc.) sau neinflamabile (tetraclorură de carbon, tricloretilenă, tetracloretilenă, dicloretan

etc.) prin *ştergere*, *imersiune sau în vapori de solvent*, precum şi cu alcalii cu sau fără acţiunea curentului electric (tabelul 3.1). Degresarea chimică în alcalii se efectuează la temperaturi de 60 – 90°C, prin imersiune în băi staţionare, prin stropire cu jet sau în tobe rotative.

Degresarea se poate efectua *electrochimie*, expunând piesa la anod, la catod sau combinat (anod-eatod). Este mai eficace şi mai rapidă decât degresarea chimică, dar trebuie executată raţional pentru că există pericolul fragilizării de hidrogen, atunci când se efectuează ca operaţie catodică.

Un procedeu mai nou este *degresarea cu ultrasunete*, eficace în cazul pieselor cu configuraţie complicată sau cu dimensiuni mici. Se obţine o accelerare a degresării, dar metoda este foarte scumpă.

Soluţii şi condiţii de lucru pentru degresarea alcalină

Metalul din care este confecţionată piesa	*Componenţii băii*	*Concentraţia*, 811	*I) densitatea tarade.* se *curent, lucru…”* CE, A/dm3	*Timp de expunere, minute*
	Degresare chimică			
Oţel	Hidroxid de sodiu Carbonat de sodiu Metasilicat de sodiu	10 0 30 50 5 – 10	70 – 00 1 ––	10 – 30
	Hidroxid de sodiu Metasilicat de sodiu Fosfat trisodic Detergent	20 20 – 0,1 5	80 – 90;	30
Cupru	Carbonat de sodiu Metasilicat de sodiu Pirofosfat	25 12 0,9	80 – 90:	10 – 30

	de sodiu Detergent	0		
	Hidroxid de sodiu Cianură de sodiu Carbonat de sodiu	00 30	60 – 90 – 20	10 –
Aluminiu	Fosfat trisodic Metasilicat de sodiu Detergent	18 0,5	80 – 90 – 20	10 –
	Degresare electrochimică			
Metale feroase	Hidroxid de sodiu Carbonat de sodiul – osfat trisodic Metasilicat de sodiu	40 – 50 60 – 70 10 – 15	70 – 90! 5 – 10	5 – 10
		3 – 5		
	Cianură de sodiu Hidroxid de sodiu Carbonat de sodiu	50 65	20 8 – 10	1 – 3 Catodic 1 Anodic
Cupru, aliaje de cupru, plumb	Cianură de sodiu Hidroxid de sodiu Carbonat de potasiu	50 70	20 8 – 10	1 – 3 Catodic 1 Anodic
	Hidroxid de sodiu Carbonat de sodiu Metasilicat de sodiu Detergent	25 20 1	40 – 60; 3 – 5	5 Catodic 3 Anodic

9 – c. 170

Decaparea are ca scop *îndepărtarea stratului superf icial de oxid format la degresare sau în timpul depozitării piesei*. Se realizează în soluţii acide diluate, uneori în prezenţa inhibitorilor de coroziune. Produsele din aluminiu sau aliaje de aluminiu se decapează în soluţii alcaline.

Decaparea se poate realiza chimic sau electrochimie (tabelul 3.2).

După degresare şi decapare este necesară o *spălare* atentă a *pieselor şi eventual o neutralizare prin imersie în soluţie alcalină*, *respectiv acidă diluată*, urmată de spălare atentă pentru a se elimina soluţiile agresive rămase în mierodepresiunile suprafeţei tratate.

Lustruirea electrochimică se execută atunci când se cere un *grad sporit de luciu şi netezime a suprafeţei*. Se aplică în scop *decorativ* sau pur *tehnic*, în special pieselor din oţel inoxidabil, care se lustruiesc greu şi pieselor cu configuraţie complexă, la care lustruirea mecanică nu asigură un luciu uniform.

Pentru ca operaţia să fie eficace nu trebuie neglijată prelucrarea mecanică anterioară. Piesa se degresează, se decapează şi se introduce în baia de lustruire în calitate de anod. Catodul este confecţionat din plumb, oţel inoxidabil sau cupru, după natura electrolitului utilizat.

În tabelul 3.3 sunt prezentaţi câţiva electroliţi de lustruire cu regimul de lucru corespunzător.

După lustruire piesele se spală şi se usucă.

Acoperiri metalice

După destinaţia lor acoperirile metalice pot fi clasificate în următoarele categorii principale:

— Acoperiri de *protecţie anticorosivă*;

— Acoperiri *decorativ-protectoare*;

— Acoperiri *rezistente la uzură* (cromarea dură);

— Acoperiri cu *destinaţie specială* (plumbuirea pentru îmbunătăţirea proprietăţilor de antifricţiune, cuprarea pentru protecţia locală împotriva cementării, argintarea pentru mărirea conductibilităţii electrice).

Acoperirile metalice nu pot fi considerate straturi continue, care izolează complet metalul de bază de mediul coroziv. Ele prezintă dis-*Soluții pentru decaparea metalelor*

Metalul de decapal	*Componenţii soluţiei*	*Concentraţia*	*Temperatura.* °*C*
	Acid sulfuric conc. (d = 1, 84)	5 – 10 % (vol)	Până la 60
	Acid clorhidric	10 – 15%	20
	Anhidridă cromică Acid fosforic	250 g/l 60 g/l	90 – 95
Oţel carbon	Acid sulfuric conc. Acid clorhidric conc. Apă	G0 cm^3 70 cm^3 870 cm^3	20
Oţei inoxidabil	*Tratare preliminară* Acid sulfuric Acid clorhidric *Tratare finală* Acid azotic Acid fluorhidric	0 – 9% (greut) 2 – 4% (greut) 8 – 10% (greut) 0,5 – 1 % (greut)	00 – 70 60 – 70
	Acid sulfuric conc. Acid fluorhidric conc. Apă	0,5 1 0,5 1 4 1	20
Fontă	Acid sulfuric conc. Acid azotic conc. Apă	300 cm^3 80 cm^3 620 cm^3	50

Cupru, aliaje de cupru	*Tratare preliminară* Acid azotic (*d* – 1, 38) Acid clorhidric (d = 1, 17) *Tratare finală* Acid azotic (d = 1, 38) Acid sulfuric (d = 1, 84) Acid clorhidric (d = 1, 20)	1 1 10 cm^3 1 1 1 1 0,25 1	20 20
Aliaje de cu cu conţinut ridicat de (în	Sulfat feric	97, 5 g/l	60 – 80
Aluminiu	Hidroxid de sodiu Fosfat trisodic Apă	15 – 60 g/1 20 – 30 g/1 1 I	50
	Carbonat de sodiu Fosfat trisodic Silicat de sodiu	50 g/1 50 g/1 20 g/l	50
Duralumini u sau Al-Cu	Acid sulfuric conc. Fluorură de sodiu	10% (vol) 25 – 50 g/l	20
Zinc şi aliaje de zinc	Acid fluorhidric conc. Acid azotic conc. Apă	470 cm^3 470 cm^3 47 1	20

TABELUL 3.3

continuităţi şi anume: pori, zgârieturi, exfolieri spontane, fisuri, desprinderi de strat. Acestea apar, fie datorită funcţionării suprafeţelor acoperite, fie datorită slabei aderenţe a stratului depus, fie tensiunilor interne prezente în strat. În dreptul acestor discontinuităţi inevitabile metalul de bază rămâne descoperit.

Metalul de acoperire şi cel de bază formează împreună cu mediul agresiv un element galvanic, prin funcţionarea căruia unul din ele se poate distruge.

În funcţie de valoarea potenţialelor, metalul de acoperire va juca rol de anod sau catod. În cazul în care potenţialul său este mai electronegativ acoperirea este *anodică* şi atacul preferenţial se exercită asupra metalului acoperirii, iar metalul de bază devenit catod va fi protejat. Exemple de acoperiri anodice sunt acoperirile de zinc şi cadmiu pe oţel, depunerea de staniu pe cupru sau de aluminiu placat pe aliajele aluminiu-cupru.

Acoperirile cu metal cu potenţial mai electropozitiv sunt *catodice* şi atacul electrochirnic în microcuplul galvanic se va exercita asupra metalului de bază (anod), dizolvându-l. Acumularea produselor de coroziune va produce umflarea şi exfolierea acoperirii în dreptul porilor. Porozitatea acoperirii catodice trebuie deci riguros limitată. De aceea se măreşte corespunzător grosimea acoperirii sau se folosesc straturi combinate (cuprunichel-crom), practic lipsite de pori. Cazuri practice de acoperiri catodice sunt straturile de nichel, cupru şi crom aplicate pe oţel.

Trebuie menţionat că mediul şi condiţiile de exploatare ale pieselor acoperite determină caracterul anodic sau catodic al stratului de protecţie. Astfel, zincarea, o acoperire anodică tipică pentru oţel, la temperatura peste 70°C devine catodică. Cromul, metal puternic electronegativ, în condiţii atmosferice este puternic pasivat şi astfel acoperirea de crom pe oţel are caracter catodic.

Metalele şi aliajele lor pot fi aplicate pe aproape toate celelalte metale şi aliaje utilizându-se metode mecanice, chimice şi electrochimice.

Acoperirea prin placare constă în *aplicarea uneia sau mai multor foi din metalul de acoperire peste metalul de bază* prin *presare simplă*, *laminare*, *lipire*, *sudare*, realizate la rece sau la cald. Aderarea stratului protector la metalul de bază se produce în urma *difuziunii*, sub acţiunea simultană a temperaturii şi presiunii. Placarea se poate realiza pe o singură faţă sau pe ambele feţe. Grosimea stratului de metal protector este de 8 – 20 % din grosimea metalului de bază. El

asigură stabilitatea la coroziune, iar metalul de bază satisface cerinţele de rezistenţă mecanică.

Această metodă se utilizează pentru protecţia reactoarelor, cazanelor, vaselor de presiune, schimbătoarelor de căldură şi rezervoarelor de depozitare. Astfel se execută placarea oţelului cu plumb prin sudare precum şi cu aluminiu, nichel, oţel inoxidabil prin laminare la cald. În figura 3.7 este redat modul de placare a oţelului carbon cu cupru sau alamă la ţevile pentru condensatoarele din instalaţiile de sinteză a etilbenzenului. În mediul organic respectiv metalul de acoperire (cupru, alamă) este stabil dar confecţionarea ţevilor în întregime din acest material deficitar este nerentabilă, soluţia adoptată aducând economii importante.

Placarea cu cupru şi alamă se realizează prin lipire şi laminare, iar placarea cu aur pentru obţinerea dubleurilor, prin presare sau laminare la cald a unui miez de bronz sau de alamă.

Metalele placate pot fi prelucrate ca şi materialul de bază. Stratul depus prin placare nu are pori, deci asigură o bună protecţie.

Un dezavantaj al metodei este că părţile frontale ale utilajelor sunt supuse unei coroziuni intense, deoarece zona de contact a celor două metale este expusă mediului coroziv. Se recomandă izolarea acestor zone periculoase sau găsirea unor soluţii constructive care să elimine posibilităţile de atac coroziv.

Acoperirea prin cufundare la cald se realizează prin *scufundarea piesei metalice în baia de metal topit*, rezistent la coroziune. La suprafaţa de separare a celor două metale se va forma un aliaj sau o serie de aliaje, care asigură aderenţa stratului de acoperire. Metoda se aplică metalelor uşor fuzibile ca: plumb, zinc, staniu, aluminiu, depuse în special pe oţel carbon (tabelul 3.4). Plumbuirea se aplică pe scară largă la protecţia anticorosivă a agitatoarelor, robinetelor şi ventilelor din instalaţiile de acid sulfuric. Se stanează sârmele pentru filtre şi site, tuburile şi tablele pentru cutiile de conserve.

Stratul de metal depus este aderent, dens, dar prezintă dezavantajul neuniformităţii. Metoda se aplică în special pentru piesele cu sudură interioară, pentru ţevi, tuburi etc., fiind

considerată cea mai economică în vederea obţinerii unei acoperiri relativ groase. În afara neuniformităţii, metoda are dezavantajul de a nu putea fi aplicată unor piese de dimensiuni mari şi presupune un consum mare de metal.

Acoperirea prin pulverizare (me (alizarea) constă în *proiectarea particulelor din metal rezistent chimic pe suprafaţa metalică fierbinte*, cu ajutorul unui *jet de aer comprimat*. Metalul pulverizat este reţinut mecanic pe suprafaţa piesei formând un strat gros şi aderent. Pe această cale se depune aluminiul, zincul, cadmiul, staniul plumbul, cuprul, oţelurile inoxidabile şi unele aliaje neferoase (bronzurile), în special pe oţel carbon. Procedeul nu este adecvat pentru acoperirea interiorului cavităţilor dar are avantajul de a putea fi aplicat şi pe teren.

Procedeul mai nou, cu plasmă, utilizează un gaz inert (argon, azot) disociat într-un arc electric, care-i ridică temperatura la 8 160 – 16 140°C. în fluxul de gaz se introduce metalul sub formă de pulbere şi acesta se topeşte pe măsură ce este dirijat pe suprafaţa metalului.

În industria utilajului chimic, metoda pulverizării se aplică la acoperirea rezervoarelor mari şi a reactoarelor în curs de montare sau deja montate, la protecţia anticorosivă şi refractară a cuptoarelor tubulare şi creuzetelor pentru topirea electrică, la protejarea suprafeţelor interioare ale conductelor. Procedeul se aplică de asemenea, pentru corectarea rebuturilor de turnare şi pentru, recondiţionarea pieselor uzate.

Dezavantajul metodei constă în consumul mare de metal (40% pierderi), rezistenţa mecanică redusă a stratului la tracţiune şi încovoiere şi în porozitatea lui.

Acoperirea prin difuziune se bazează pe *difuziunea metalului de acoperire în adâncimea piesei de oţel*, cu formarea la suprafaţă a unui strat de aliaj de tipul soluţiei solide, rezistent la coroziune (strat de difuziune). Procedeul constă în tratarea metalului de bază cu pulberi metalice, judicios alese sau cu vapori şi difuziunea acestora în substrat, prin încălzire.

În această categorie de acoperiri intră o serie de procese tipice:

Termoalitatea obţine o acoperire de oţel slab aliat cu aluminiu (grosimea 1 mm şi un conţinut de 25% aluminiu). Se realizează prin introducerea piesei metalice de oţel carbon sau fontă într-un dispozitiv etanş, care conţine amestecul format din pulbere de aluminiu sau aliaj fier-aluminiu, bogat în aluminiu, din umplutură inertă de A1203 sau caolin şi din clorură de amoniu. Amestecul se încălzeşte, la 1.000°C timp de 2 – 4 ore. Umplutura inertă măreşte suprafaţa de contact a aluminiului cu piesa metalică şi împiedică scurgerea aluminiului topit. Clorura de amoniu se descompune prin încălzire conform ecuaţiei:

2 NII, (1 → N_2 + Cl2 + *4* H_2 (3.1)

Gazele formate prin descompunerea termică a clorurii de amoniu creează o atmosferă protectoare, care evită oxidarea aluminiului şi în acelaşi timp uşurează difuziunea aluminiului spre suprafaţa piesei metalice. Formarea stratului de difuziune are loc conform reacţiilor:

2 Al + 3 Cla → 2 Allig U_2 + CL, → 2 HC1

(3.2)

Al + 3 HCI AICIS + 3/2 H_2 în Fe + *n* A1013 → al „Fem + 3 w/2 Cl2

Se recomandă ca termoalitatea să se aplice pieselor deja montate, deoarece în strat se formează şi compuşi intermetaliei fragili, care nu rezistă la prelucrare mecanică. Acoperirea poate rezista ta, temperaturi înalte de oxidare (fig. 3.8). Se alitează piesele care vin în contact cu gaze fierbinţi ce conţin compuşi cu sulf, armăturile cazanelor, cuptoarelor şi mufelor, în contact cu atmosferă oxidantă.

Termocromarea (*cromizarea*) constă în formarea unui strat superficial de difuziune, de aliaj fier-crom cu până la 10% crom, care conferă piesei metalice rezistenţă la acizii oxidanţi de diferite concentraţii, rezistenţă termică şi rezistenţă la uzură, datorită carburilor de crom, formate în stratul de difuziune, precum şi o duritate mare.

Se aplică pieselor din oţel nealiat cu 0,1 – 0,2% C, care sunt încălzite într-un amestec de ferocrom şi clorură de amoniu, la 1.000

– 1 150°C, timp de 5 – 6 ore.

Termosilicierea constă în formarea unui strat superficial de difuziune, compus din aliaj fier-siliciu cu 10% siliciu, având o grosime de aproximativ 0,5 mm şi chiar mai mare. Piesele de oţel nealiat sau de fontă cenuşie se introduc într-o masă de pulbere de fier-siliciu sau carbură de siliciu în atmosferă de clor la 850 – 1.000°C, timp de

— 3 ore. Acoperirea are rezistenţă termică mare (strat refractar) şi rezistenţă chimică apreciabilă în atmosferă, în apă, în acid sulfuric şi acid clorhidric.

Serardizarea (cementarea cu zinc) se execută în pulberi de zinc încălzit la 350 – 400°C şi parţial oxidat, timp de 3 – 4 ore. Se formează o acoperire ieftină şi uniformă care constă integral dintr-un aliaj zine-fier. Procedeul se recomandă pentru piesele cu profile complicate şi cu dimensiuni mici (piuliţe, buloane).

Acoperirea prin depunere electrolitică este metoda cea mai larg folosită pentru executarea straturilor protectoare metalice şi constă *în electroliza soluţiilor apoase de săruri ale metalului respectiv*. În prezent, se utilizează 33 metale sau aliaje diferite pentru acoperirea suprafeţelor destinate să lucreze în medii agresive.

Calitatea depunerii depinde de gradul de pregătire a suprafeţei destinată acoperirii şi de condiţiile de electroliză: compoziţia băii (electrolitului), natura electrozilor, densitatea medie de curent, temperatura, agitarea soluţiei etc.

Piesa de acoperit se leagă la catodul unei surse de curent continuu. Anodul poate fi confecţionat din metalul care se depune (metoda cu anod solubil), cum este cazul la cuprare, nichelare, zincare sau poate fi alcătuit dintr-un metal neatacabil: plumb, platină sau din grafit (metoda cu anod insolubil) cum se utilizează la cromare.

Baia de electroliză conţine sarea metalului de acoperit într-o concentraţie bine determinată, substanţe tampon, care menţin constantă aciditatea (H-ul) soluţiei şi diverse adaosuri organice şi anorganice pentru obţinerea de depuneri lucioase, compacte şi

lipsite de pori.

Durata electrolizei pentru obţinerea unei depuneri de grosime dorită se calculează cu relaţia:

j = 600 j>

K. I. Be

În care: *t* este timpul exprimat în minute; *d* – grosimea depunerii, în mm; p – greutatea specifică a metalului depus, exprimată în g/cm^3; *K* – echivalentul electrochimic al metalului, în g/Ah; *Be* – randamentul de curent, în %; *I* – densitatea de curent în A/dm2.

La catod are loc depunerea metalului din soluţie. Atunci când potenţialul de descărcare al metalului este mai electronegativ decât potenţialul hidrogenului, concomitent are loc descărcarea hidrogenului, într-o pondere care va depinde de regimul de lucru. Astfel, la cuprare:

Cu2 ++ 2 *e* → Cu iar la nichelare (3.4)

Ni2 + – f2 *e* → ÎŢI

H ++ 2 *e* → 2 H şi 2H → H_2

La anod are loc fie dizolvarea metalului care trebuie depus, fie descărcarea altui ion. De exemplu, la cuprare sau nichelare:

Cu → Cu2 ++ *2 e*

(3.5)

Ni →! Ni2 ++ 2 e iar la cromare (anozi insolubili de plumb)

1.3.8. OH-4 *e* 02 + 2 H_2O

Acoperirile metalice obţinute prin electroliză aderă bine la suprafaţa metalului, sunt de puritate mare şi uniforme ca grosime. Acoperirea se realizează într-un singur strat sau în straturi succesive (cupru, nichel, crom).

Pentru construirea utilajului chimic prezintă interes acoperirea oţelului, uneori şi a fontei ca nichel, staniu, zinc, crom, cadmiu plumb.

Prin nichelare se formează un strat lucios, rezistent la acţiunea alcaliilor, a soluţiilor de săruri şi acizi organici slabi precum şi la coroziunea atmosferică.

Stanarea se efectuează pentru protejarea aparaturii chimice,

care vine în contact cu atmosfera umedă, cu soluţii acide şi cu compuşi cu sulf.

c'admirerea se aplică pentru protejarea suprafeţelor metalice în contact cu cloruri şi gaze industriale.

Acoperirile de zinc sunt destinate protejării oţelului în contact cu aerul umed, cu atmosfera poluată cu gaze de ardere sau în contact cu produsele petroliere.

TABELUL 3.5

Condiţiile de obţinere a câtorva depuneri galvanice

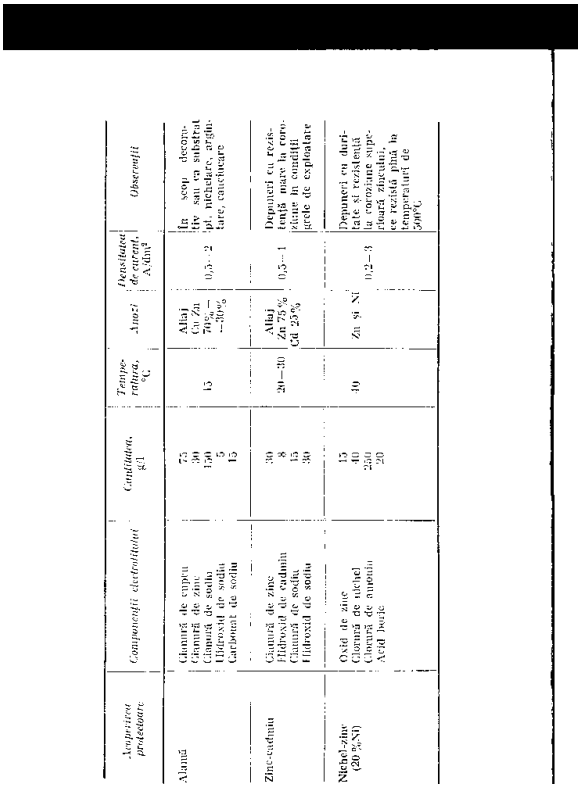
Acoperirea protectoare	*Componenţii electrolitului*	*Cantitatea*, i g/l i	*e rat*
Zinc	Sulfat de zinc Sulfat de aluminiu	500 30	25
	Oxid de zinc Hidroxid de sodiu Cianură de sodiu	40 70	
Cadmiu	Sulfat de cadmiu Acid boric Clorură de sodiu	110 r>	
	Oxid de cadmiu Cianură de sodiu Hidroxid de sodiu	30 25	30
Nichel	Sulfat de nichel Clorură de nichel Acid boric	300 30	50

	Sulfat de nichel Clorură de sodiu Acid boric Sulfat de magneziu Lauril-sulfonat de sodiu Zaharină Furfurol	350 35 0,2 0,5 (int/l)	

TA & ELUL 3.5 Ceontinuare)

Crom decorativprotector (0,2 – 0,5 *y*. *m*)	Anhidridă cromică Acid sulfuric (*d* = 1, 84)	250 2, 5	55
	Anhidridă cromică Sulfat de stronţiu Fluorosilicat de sodiu	250 – 400 5 – 8 14 – 20	45
Crom dur (100 – 1.000 Jjtm)	Anhidridă cromică Acid sulfuric (d = 1, 84)	150 1, 5	5
Crom poros	Anhidridă cromică Acid sulfuric	150 – 250 1, 5 – 2, 5	55
Cupru	Sulfat de cupru Acid sulfuric	250 75	
	Cianură de cupru Cianură de sodiu liberă Carbonat de sodiu	90 20 1 1	

Staniu	Sulfat stanos Acid sulfuric (dl., 84) Acid crezolsulfuric P-naftol Gelatină	55 2	
	Stanat de sodiu Hidroxid de sodiu Acetat de sodiu	85 20	



Acoperirea prelucrată	Componenții electrolitului	Cantitatea, g/l	Temperatura, °C	Anozi	Densitatea de curent, A/dm²	Observații
Alamă	Clamură de cupru	75		Alaj Cu-Zn 70%—80%		
	Clamură de zinc	30				
	Clamură de sodiu	150	15		0,5–2	În scop decorativ sau ca substrat pt. nichelare, argintare, cauciucare
	Hidroxid de sodiu	5				
	Carbonat de sodiu	15				
Zinc-cadmiu	Clamură de zinc	30		Alaj Zn 75% Cd 25%	0,5–1	Depuneri cu rezistență mare la coroziune în condiții grele de exploatare
	Hidroxid de cadmiu	8	20–30			
	Clamură de sodiu	15				
	Hidroxid de sodiu	30				
Nichel-zinc (20 %Ni)	Oxid de zinc	15	40	Zn și Ni	0,2–3	Depuneri cu duritatea și rezistență la coroziune mai mari decât zincului, ce rezistă până la temperaturi de 500°C
	Clamură de nichel	40				
	Clamură de amoniu	250				
	Acid boric	20				

TABELUL 3, 5 (continuare)

Pentru a mări proprietăţile protectoare ale acoperirii de cadmiu şi de zinc, după depunere se efectuează o pasivare prin cufundarea piesei în soluţii de acid cromic.

Crom ar ea se realizează pentru protejarea suprafeţelor metalice în medii acide sau alcaline oxidante sau în contact cu compuşii sulfuroşi. Depunerile de crom sunt aderente, prezintă rezistenţă mare la uzură şi rezistenţă termică ridicată. Prin cromare dură se obţin straturi groase de crom, de mare duritate, iar prin cromareaporoasă se îmbunătăţesc proprietăţile de ungere ale suprafeţelor metalice în mişcare.

81 ratul se plumb se depune pe suprafeţele care vin în contact cu acidul sulfuric de diferite concentraţii, cu sulfaţii, cu sulfurile sau cu gazele sulfuroase. Având o duritate mică, stratul de plumb trebuie să fie mai gros (50 – 2000. m).

În ultimul timp se depun pe cale electrolitică aliaje binare şi ternare.

În tabelul 3.5 sunt prezentate condiţiile de obţinere a unor depuneri metalice şi a unor aliaje.

Acoperirile nemetalice de natură anorganică

Realizarea pe cale artificială a unor pelicule protectoare cu însuşiri decorative conferă metalului o stare pasivă faţă de diferite medii corozive. Straturile de fosfaţi, oxizi, cromaţi şi de email se utilizează larg în industrie pentru protejarea oţelului şi altor metale expuse la acţiunea diferitelor medii corozive.

Fosfatarca fontei şi a oţelurilor nealiate sau slab aliate constă în *formarea unei pelicule protectoare de fosfat stabil*, pe cale chimică sau electrochimică.

Calea chimică utilizează o soluţie de fosfaţi de mangan şi fier în care se cufundă piesa la temperatura de 98°C. Schema generală simplificată a reacţiei de fosfatare este următoarea:

Fe + 3 Zn (H_2P04) 2 → Zn3 (P04) a + FeHPQ4 + 3 H_3P04 + H_2 (3.6)

Strat de fosfat

Metoda electrochimică utilizează curent continuu sau alternativ iar electrolitul conţine acid fosforic, oxid de zinc şi fosfat trisodic. În perioada anodică a curentului alternativ are loc dizolvarea fierului iar în cea catodică degajarea hidrogenului.

Acoperirile protectoare obţinute prin fosfatare sunt aderente

rezistente în medii slab acide şi la umezeală. Au structură poroasă şi proprietăţi absorbante, ceea ce permite folosirea lor ca înlocuitor «le grund pentru vopsele.

În cazul când stratul de fosfaţi trebuie să asigure singur protecţia piesei, acesta este pasivat într-o soluţie de bicromat sau este impregnat la cald cu ulei.

Oxidarea constă în *formarea unor pelicule artificiale de oxizi pe suprafaţa metalului*, prin metode chimice şi electrochimice, în scopul măririi rezistenţei la coroziune. Oxidarea se aplică aliajelor feroase şi neferoase în special aliajelor de aluminiu şi de magneziu.

Oxidarea oţelului (brunarea) se realizează prin tratarea suprafeţelor metalice la cald (150°C) cu amestecuri oxidante, care în majoritatea lor conţin hidroxid de sodiu, azotat de sodiu şi azotit de sodiu în topitură sau soluţie. Suprafaţa oxidată are o culoare neagră şi păstrează un luciu metalic specific.

Oxidarea oţelului pe cale electrolitică este o metodă accelerată (durata 10 – 30 minute). Se efectuează în soluţii concentrate (300 – 400 g/l) hidroxid de sodiu la temperatura de 80°C. Se obţin pelicule cu calităţi protectoare mai bune decât pe cale chimică. Peliculele mate se obţin în soluţii de hidroxid foarte concentrate (aproximativ .000 g/l) şi sunt mai rezistente la coroziune decât cele lucioase.

Oxidarea anodică a aluminiului (aloxarea) utilizează soluţii de acid sulfuric, anhidridă cromică, acid oxalic (tabelul 3.6) ca electrolit. Obiectul de aluminiu este introdus în baie ca anod; catodul este o placă de plumb. Oxigenul degajat la anod reacţionează cu suprafaţa metalului formând o peliculă de oxid (A1203) aderentă, elastică şi poroasă. Pentru înlăturarea porozităţii care i-ar micşora proprietăţile protectoare, piesa acoperită se introduce în apă fierbinte

TABELUL 3.6.

Condiţii de lucru pentru oxidarea electrolitică a aluminiului

Componenţii băii	*Concentraţia., %*	*Temperatura. °C*	*Densitatea de curent,*	*Durata,* min.	*Grosimea peliculei*, îi.111	*Culoarea filmului*

			A/dm2			
Acid sulfuric	10 – 20	20 – 30	1, 3 – 2	15 – 45	8 – 25	Transparent
Anhidrida cromică	2, 5 – 3	40	0,3 – 0,6	10 – 35	2 – 8	Grimat
Acid oxalic	3 – 5	15 – 35	1 – 2	20 – 00	10 – 30	Galben

la 80°C, când în pori are loc hidratarea oxidului. Odată cu compacţi – zarea poate fi fixat şi un colorant sau un inhibitor de coroziune.

Gromatarea suprafeţelor metalice neferoase (zinc, aluminiu, magneziu, cadmiu) constă în *tratarea suprafeţelor metalice cu soluţii acide de bicromat de potasiu sau cu acid cromic*, în urma căreia se obţine un strat de cromaţi micşti, alcalini. Pelicula de cromaţi este neporoasă, lucioasă cu aspect decorativ şi cu acţiune pasivantă asupra metalului. În contact cu un mediu agresiv, cromatul din peliculă este cedat treptat şi acţionează ca un inhibitor anodic.

Emailarea *aparaturii chimice este destinată în special protecţiei anticorosive a oţelului şi fontelor în contact cu medii agresive*. Emailul este o masă sticloasă, deseori opacă, obţinută prin topirea rocilor naturale cu fondanţi, care contribuie la scăderea temperaturii de topire şi cu oxizi, care conferă aderenţă. şi culoare stratului de email.

Emailul ca material nemetalic posedă proprietăţi fizice cu totul deosebite de cele ale oţelului. Astfel, rezistenţa la tracţiune a emailului reprezintă 11 % din cea a oţelului, iar rezistenţa la compresiune 40%. Emailul este casant, puţin elastic şi prezintă un coeficient de dilatare termică mult mai mic decât cel al oţelului. Pentru ca aceste două materiale să formeze un tot unitar şi să lucreze împreună fără ca stratul de email să se deterioreze, trebuie respectate anumite condiţii tehnice referitoare la compoziţia

emailului precum şi la prelucrarea oţelului.

Condiţiile cele mai importante, impuse emailărilor pentru industria chimică sunt:

— Aderenţă bună a emailului pe oţel;

— Stabilitate chimică a emailului la acizi şi la soluţii alcaline concentrate;

— Stabilitate bună la şocurile termice;

— Lipsa porilor în email;

— Rezistenţă la şoc mecanic.

Aderenţa bună a stratului de email pe table de oţel se asigură cu ajutorul emailului de bază (grund), aplicat primul, iar emailul de acoperire, aflat deasupra trebuie să îndeplinească condiţiile de stabilitate chimică şi de rezistenţă la uzură.

Emailul de grund trebuie să îndeplinească condiţii speciale de elasticitate în calitate de strat intermediar, *pentru a prelua tensiunile datorate variaţiilor bruşte de temperatură*.

Oxidul de cobalt conţinut în email se descompune parţial, cobaltul precipită la suprafaţa metalului şi concomitent se formează o cantitate corespunzătoare de oxid feros (FeO). Aderenţa se datorează pre

10-o. 170

zenţei acestui oxid şi se explică prin interacţiunile chimice metal-oxigen, care se stabilesc la suprafaţa de contact metalemail. Concomitent are loc şi un atac al suprafeţei oţelului, provocat de elementele locale fier-cobalt, atac de pe urma căruia se creează cavităţi, în care emailul se poate ancora mecanic.

În figura 3.9 este redată influenţa conţinutului de oxid de cobalt asupra aderenţei emailului la oţel.

În cazul fontei, aderenţa stratului de grund este de natură mecanică constând din ancorarea puternică a emailului în numeroşii pori de pe suprafaţa fontei, fără să fie necesar un mecanism special de aderenţă. Din această cauză emailurile de grund pentru fontă nu conţin aproape deloc oxizi de aderenţă.

Emailarea se realizează în modul următor: pe suprafaţa metalului curăţită şi încălzită la 650 – 800°C, pentru înlăturarea

tensiunilor interne, se aplică prin pulverizare emailul de grund (aflat sub formă de pulbere). Se arde stratul depus în cuptor la 880 – 920°C pentru vitrifiere. După răcire, peste acest strat se aplică un email de acoperire rezistent la acizii minerali şi organici, la gaze fierbinţi şi la alcalii. Se fixează acest strat prin ardere în aceleaşi condiţii. Operaţia se repetă, aplicându-se straturi noi de email de acoperire până la atingerea grosimii dorite. În general, emailarea oţelului şi a fontei se face în 3 – 4 straturi, realizându-se o grosime de 0,6 – 1 mm.

Nu se recomandă emailarea aparatelor şi vaselor supuse variaţiilor bruşte de temperatură sau supraîncălzirilor locale, când pot apărea fisuri în stratul de email.

Se emailează aparatele cu formă simplă. Pentru a evita deformaţiile, aparatul trebuie să fi rigid, deci să aibă o grosime a pereţilor mai mare de 6 mm. Locurile de trecere şi de îmbinare trebuie să evite muchiile şi colţurile. Se recomandă adoptarea suprafeţelor cilindrice sau sferice.

Repararea stratului de email deteriorat nu se poate face prin aplicarea de email pe zonele defecte (emailarea locală). Se cunosc următoarele procedee:

— Repararea cu ajutorul unor cimenturi şi materiale plastice rezistente la agenţii corozivi respectivi;

— Plombarea cu aur;

— Aplicarea unor depuneri de tantal cu garnitura de teflon.

Emailarea se aplică vaselor de reacţie, rezervoarelor, coloanelor de rectificare, autoclavelor, pompelor din industria anorganică şi organică pentru operaţii de sulfonări, clorurări, hidxolize, polimerizări, sinteze biochimice etc.

La I.P.E.U.C. Făgăraş s-au obţinut emailuri, ale căror caracteristici sunt comparabile cu cele obţinute pe plan mondial.

Acoperirile cu sticlă se aplică mai ales *pe oţel şi aliaje pe bază de nichel*. Se utilizează oţeluri cu proprietăţi speciale şi cu un conţinut redus de gaze, deoarece acestea degajându-se în timpul exploatării utilajului pot forma găuri în acoperire.

În industria chimică se acoperă cu sticlă interiorul aparatelor

care vine în contact cu acizii concentraţi (cu excepţia acidului fluorhidric): reactoare, rezervoare, conducte etc.

Tehnologia de obţinere a straturilor de sticlă este următoarea: pe suprafaţa metalică sablată, decapată şi încălzită la temperatura de 760 – 870°C se aplică sticla sub formă de pulbere. La această temperatură sticla se topeşte şi aderă pe metal.

Uneori se aplică două calităţi de sticlă: o sticlă borosilicică pentru a face o bună legătură cu metalul şi o sticlă cu conţinut mare de silice, rezistentă la acţiunea acizilor.

Acoperirea cu sticlă trebuie să izoleze complet metalul de acţiunea agentului agresiv, întrucât nu există nicio posibilitate de protecţie suplimentară.

Căptuşirea cu materiale ceramice *a instalaţiilor şi aparatelor care vin în contact cu agenţii agresivi*, în condiţii de temperaturi înalte este larg utilizată în industria chimică.

În funcţie de tipul şi dimensiunile aparatelor, căptuşirea se efectuează cu *cărămizi antiacide*, *plăci ceramice şi blocuri refractare şi antiacide fasonate*.

Plăcile de gresie ceramică, de dimensiuni şi forme diferite sunt folosite pe scara largă la căptuşirea aparatelor care vin în contact cu medii agresive, dar fără schimbări bruşte de temperatură. Plăcile ceramice antiacide stabile termic rezistă şi la atacul chimic şi la şocul termic. Astfel, ele se utilizează în instalaţiile din industria de celuloză şi hârtie, în industria chimică de sinteză etc.

Pentru căptuşirea suprafeţelor conice, sferice şi curbe se folosesc plăci ceramice cu secţiunea în formă de trapez.

Blocurile antiacide, fasonate pentru căptuşirea turnurilor de spălare, uscare sau absorbţie în industria acizilor minerali trebuie să aibă limita de rezistenţă la compresiune de minimum 250 kg/cm^2.

Materialele ceramice refractare se folosesc pentru căptuşirea reactoarelor, a cuptoarelor (ca de exemplu cele de prăjire a piritei), a furnalelor şi a altor instalaţii, care funcţionează în medii agresive la temperaturi înalte.

Pentru instalaţiile care lucrează la temperaturi foarte înalte, în medii agresive se folosesc acoperiri refractare speciale, pe bază de

compuşi neoxidici ai metalelor termorezistente. Astfel se folosesc produse refractare pe bază de siliciuri de molibden şi wolfram, care în timpul exploatării trec în structuri de forma Mo5 Si3 şi W5 Si3, cu temperatura de topire de 2100°C respectiv 2 300°C. Alţi compuşi neoxidaţi utilizaţi sunt nitrurile termorezistente ale metalelor tranziţionale de titan, zirconiu şi hafniu, rezistente la temperaturi până la 2 950°C.

Din amestecul format din compuşi neoxidici sub formă de pulbere fin dispersată şi sticlă, presat la cald în forme de grafit se obţine un material refractar, anticorosiv, folosit la protejarea instalaţiilor metalice, care vin în contact cu gazele fierbinţi agresive sau cu soluţii acide concentrate, la temperaturi înalte.

Materialele ceramo-metalice obţinute prin combinarea produşilor neoxidici sau a oxizilor metalici cu un metal sau aliaj metalic au o bună rezistenţă chimică şi termică". Ele sunt folosite la protecţia instalaţiilor supuse corodării sub acţiunea gazelor la temperatură înaltă.

În figura 3.10 se prezintă rezistenţa oţelului acoperit cu material ceramo-metalic pe bază de 85 % Cr3C2 şi 15 % Ni la coroziunea atmosferică, la temperatura de 900°C, în comparaţie cu oţelul neprotejat. Se observă că oţelul protejat rezistă de aproape 100 ori mai bine decât cel neprotejat.

Acoperirile ceramo-metalice au găsit aplicaţii în tehnica nucleară, la motoarele cu reacţie şi la confecţionarea sculelor care lucrează la temperatură înaltă.

Beştaunitul, *anăezitele şi tufurile vulcanice* sunt folosite la căptuşirea aparatelor care vin în contact cu acizi minerali şi gaze agresive la temperaturi până la 900°C, la căptuşirea conductelor de gaze din instalaţiile de acid sulfuric, a vaselor de decantare şi a turnurilor de absorbţie şi uscare din instalaţiile de sinteză a acizilor minerali.

În figură. 3.11 este prezentata o secţiune într-un vas de concentrare a acidului sulfuric, confecţionat din oţel şi căptuşit cu două rânduri de beştaunit.

Kocile topite (diabaz, bazalt), turnate sub formă de plăci şi

cărămizi sunt aplicate pe metal, pentru căptuşirea antiacidă şi refractară a autoclavelor, a băilor de electroliză, a rezervoarelor, a morilor cu bile din industria sticlei şi materialelor plastice.

La căptuşirea instalaţiilor cu materiale ceramice se folosesc ca lianţi cimenturile. Eficacitatea căptuşelii depinde de alegerea cimentului şi de modul de aplicare.

În timpul lucrărilor de zidire a căptuşelii este necesar să se menţină în interiorul instalaţiei o temperatură constantă, de minimum 15 – 20°C.

Înainte de darea în exploatare, aparatul căptuşit se supune unui tratament cu acid sulfuric, care definitivează întărirea cimentului.

Căptuşirea prin folosirea cimentului silicic ca liant prezintă dezavantajul unei rezistenţe mici la schimbări bruşte de temperatură şi la vibraţii.

Pentru a asigura o bună comportare în contact cu agenţii chimici s-au elaborat chituri şi cimenturi anticorosive cu lianţi de natură organică.

Acoperiri organice

Materialele organice folosite pentru protecţia anticorosivă sunt *polimerii*, *elastomervi*, *masele bituminoase*, *asfaltul*. Protecţia cu straturi organice se realizează prin *tehnica peliculogenă*, prin *căptuşire*, *placare*, *înfăşurare*.

Acoperirea cu materiale organice consta în depunerea unui strat sau a unei pelicule de material organic, cu stabilitate chimică ridicată pe un suport metalic feros sau neferos, în scopul protejării lui anticorosive. Acoperirea organică mai poate asigura în funcţie de compoziţia ei chimică, diferite proprietăţi speciale ca: izolarea termică şi electrică, rezistenţa la abraziune, fricţiune înalta sau scăzută a, suprafeţei, culoare codificată, calităţi antiaderente şi autolubrifiante.

Indiferent de tehnologia depunerii adoptată, eficienţa protecţiei depinde de calitatea suprafeţei, determinată de tratamentul ei prealabil.

Metoda depunerilor organice anticorosive cunoaşte o largă

răspândire la protecţia utilajelor din industria chimică, datorită eficienţei, costului scăzut şi rapidităţii aplicării depunerii pe suprafeţe mari.

Acoperiri eu materiale pelieulogene. Materialele capabile să formeze pelicule se aplică sub formă de *soluţii* (lacuri şi vopsele) *dispersii apoase de polimeri şi dispersii neapoase*, în solvenţi în care polimerul nu este solubil (plastisoli, organosoli etc.). Pentru prepararea lor se foloseşte o gamă largă de uleiuri şi compuşi celulozici, răşini sintetice şi unele cauciucuri sintetice.

Formarea peliculei de lac şi vopsea este fie rezultatul unor procese fizice (evaporarea solventului), fie rezultatul unor reacţii chimice (oxidare şi polimerizare). Evaporarea soluţiilor poate fi realizată în condiţii de temperatură normală sau poate fi accelerată prin încălzirea piesei protejate în cuptor. Formarea peliculei prin polimerizare poate decurge la temperatura camerei, în prezenţa unor agenţi de întărire sau prin încălzirea în cuptor.

Acoperirea cu dispersii de polimer necesită evaporarea solventului, urmată de încălzirea la o temperatură care să realizeze topirea optimă a polimerului (coacerea). Prin coacere, polimerul se sinterizează formând o acoperire uniformă. Sinterizarea constă în principiu din legarea particulelor unei substanţe în stare de pulbere sub acţiunea căldurii şi fără aport exterior şi simultan de presiune.

În unele cazuri din cauza evaporării lente a solvenţilor este necesară preîncălzirea piesei acoperite, înainte de a fi supusă operaţiei de coacere. Este necesar ca temperatura de încălzire să nu producă degradarea polimerului.

Acoperirea cu dispersii de teflon ridică probleme speciale datorită aderenţei slabe a polimerului cu calităţi antiaderente şi autolubrifiante la metal. Aderenţa stratului de teflon la metal poate fi îmbunătăţită prin amestecare cu răşini modificatoare, capabile să reticuleze uşor şi cu aderenţă mare la metal, ca de exemplu glicidilacrilaţii.

Prin aplicarea corectă şi prin tratamentul termic corect de coacere a teflonului modificat se produce o stratificare în pelicula de acoperire în sensul realizării unui strat bogat în componente

fluorurate la suprafaţa exterioară, în contact cu agentul agresiv şi a unui strat bogat în răşină modificatoare în partea de contact cu metalul. Astfel.

se îmbunătăţeşte aderenţa la metal, fără a se înrăutăţi proprietăţile anticorosive, autolubrifiante şi antiaderente ale teflonului.

Dispersia apoasa de teflon este aplicată prin pulverizare sau imersiune. Stratul depus este uscat în aer 5 – 10 minute, încălzit la 200°C, timp de 15 minute (operaţia de precocere) şi apoi supus operaţiei de coacere. Temperatura şi timpul de coacere depinde de natura metalului ce urmează a fi acoperit şi de compoziţia răşinii modificatoare.

Printr-o singură operaţie de acoperire se obţine un strat de „25 – 30 ţi.m. Pentru obţinerea unor acoperiri mai groase se pot aplica straturi multiple.

Cele mai bune acoperiri pelieulogene se realizează pe suprafeţele grunduite şi chituite.

Grunduirea constă în aplicarea unui strat intermediar pe suprafaţa metalului, în scopul interacţiunii puternice între metal şi peliculele de acoperire. Grunduirea se efectuează imediat după pregătirea suprafeţei metalice, cu un strat de grund anorganic (fosfat, cromat sau oxid) sau cu un strat de grund organic, pe baza de lac sau vopsea. Deseori pentru a mări capacitatea protectoare a peliculei se foloseşte grunduirea în strat dublu anorganic (strat de fosfaţi şi cromaţi) şi organic.

După grunduire, atunci când suprafaţa prezintă neregularitaţi se umplu cu chit adânciturile suprafeţei. Îsu se admit grosimi ale stratului de chit mai mari de 0,5 mm pentru a se evita astfel crăparea stratului. Chiturile se prepară pe baza de ulei sau de răşini sintetice.

Suprafeţele chituite se şlefuiesc pentru netezirea asperităţilor, apoi se aplică acoperirea cu lac sau cu vopsea, în unul sau în mai multe straturi de acelaşi tip sau combinate. În condiţiile coroziunii atmosferice se depun 3 – 4 straturi, în condiţiile coroziunii intense se depun până la zece straturi de lac sau vopsea.

Mecanismul de protecţie prin pelicula de lac sau vopsea nu constă într-o simplă izolare a metalului de contactul cu agenţii agresivi, fapt confirmat de constatarea că, deşi poros, stratul peliculogen este protector.

Suprafaţa de separare dintre metalul de acoperire şi pelicula de vopsea are o rezistenţă mult mai mare decât masa propriu-zisă a peliculei pentru trecerea ionilor. Pelicula de vopsea are rolul numai de a proteja acest strat aderent, de distrugere. Se presupune ca în unele cazuri suprafaţa limită ar fi alcătuită dintr-un oxid metalic ce se formează sub acţiunea oxidantă a unor pigmenţi din vopsea (cromaţi, azotaţi), care se comportă ca o rezistenţă electrică. În plus, moleculele polare ale substanţelor pelieulogene se adsorb pe suprafaţa corpului solid, se orientează în anumite direcţii şi se jeaga, încă în fază fluida prin forţe de adeziune intermoleculare, de suprafaţa metalului. Pelicula este sediul unor fenomene osmotice în care structura sa poroasă joacă un rol important, realizându-se deshidratarea. În cazul în care acest lucru este împiedicat, apa se acumulează sub formă de băşici sub stratul de acoperire, acestea fiind locuri potenţiale de atac distructiv.

În figura 3.12 se prezintă influenţa numărului de straturi de lac bachelitic asupra corodării oţelului.

În cazul straturilor combinate de metal cu lac sau vopsea, se combina rezistenţa mecanică şi termica a metalului, cu elasticitatea şi calităţile antieorosive ale materialului peliculogen.

Grosimea totală a acoperirii cu lac sau vopsea poate varia între 0,025 şi 0,3 mm. Aplicarea straturilor de lac sau vopsea se realizează cu pensula, prin imersiune, pulverizare, electroforeză sau cu ajutorul valţului.

Vopsirea eu pensula se aplică suprafeţelor de orice formă şi prezintă avantajul simplităţii şi universalităţii. Procedeul este însă puţin productiv.

Acoperirea prin imersiune este un procedeu simplu, productiv, dar care se poate aplica suprafeţelor metalice relativ mici; constă în cufundarea obiectului de acoperit în vopseaua aflată într-o cuvă metalică.

Acoperirea prin pulverizare cu pistolul consta în pulverizarea dispersiei apoase sau neapoase de material peliculogen în particule foarte fine la suprafaţa metalului. Metoda este productivă şi poate fi aplicată şi dispersiilor în solvenţi foarte volatili, care uscându-se foarte repede, creează neajunsuri în cazul folosirii altor metode de acoperire. Metoda se aplică şi pentru acoperirea metalelor eu dispersii apoase de polimer ca de exemplu, dispersii de polietilenă, siliconi sau teflon.

Vopsirea cu ajutorul valţului se aplică pentru tablă sau benzi metalice din care apoi se formează piesa cu profilul dorit.

În figura 3.13 este prezentată schema vopsirii cu ajutorai valţului.

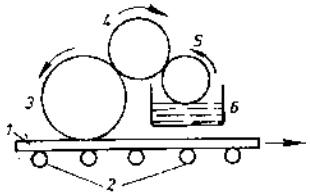


Fig. 3.13. Vopsirea cu valţul.

Banda metalică *1*, care se deplasează cu ajutorul rolelor *2* vine în contact cu suprafaţa valţului *3*, care transmite vopseaua continuu prin intermediul valţurilor *4* şi 5 din rezervorul de vopsea *6*.

O metodă similară se aplică pentru depunerea plastisolilor de policlorură de vinii pe table de oţel, aluminiu şi alamă. După acoperire în cantitate controlată, suportul cu plastisol trece într-un tunel de gelifiere. Temperatura şi timpul de gelifiere trebuie astfel corelate ca să nu se producă descompunerea plastisolului.

Încălzirea tunelului de gelifiere se realizează cu aer sau cu radiaţii infraroşii.

După ieşirea din tunel, piesa este răcită treptat. Pentru finisare, ultimul strat de plastisol de policlorură de vinii se poate acoperi prin pulverizare cu emulsii sau soluţii de polimeri acrilici, care conferă materialului luciu şi rezistenţă superioară la uzură.

Acoperirea prin electroforeză este un proces relativ nou, care se bazează pe *migrarea particulelor de polimer în suspensie sub influenţa miei tensiuni joase*, *urmată de depunerea particulelor pe*

suprafaţa metalică, *ce joacă rolul de anod*. Procedeul este economic şi oferă o selectivitate perfectă, particulele depunându-se numai pe suprafeţele conducătoare. Stratul depus este uniform chiar în cazul pieselor de forma complicată.

Acoperiri cu pulberi termoplaste prin sinterizare. Prelucrarea polimerilor prin sinterizare, în scopul obţinerii acoperirilor protectoare, deşi recent introdusă în aplicaţiile industnale a cunoscut o rapidă dezvoltare. Se folosesc pulberi cu granulaţie foarte fină, formate din polimeri singuri sau din compoziţii care conţin plastifianţi, stabilizanţi termici, pigmenţi, umpluturi, pe care le depune sul) formă de peliculă prin sinterizare.

Depunerea pulberilor prin sinterizare sub formă de peliculă pe suprafaţa metalică se realizează prin una din următoarele tehnici:

— Sinterizarea prin pulverizare cu flacără;

— Sinterizarea prin pulverizare electrostatică;

— Sinterizarea în strat fluidizat (fluidizarea).

Sinterizarea prin pulverizare în *flacără* se aplică suprafeţelor metalice de dimensiuni mari şi se realizează cu ajutorul unui pulverizat-or cu o construcţie specială. Pulberea aflată în rezervorul pul verizatorului este transportată de un curent de aer în dispozitivul de pulverizare, de unde este proiectată cu mare viteză prin câmpul unei flăcări circulare de gaz. Pulberea încălzită astfel până la înmuiere se lipeşte de suprafaţa metalică, proaspăt curăţată şi preîncălzită prin radiaţie de aceeaşi flacăra. Pentru obţinerea unor acoperiri mai groase se depun 2 – 3 straturi de polimer. Metoda se aplică policlorurii de vinii şi copolimerilor săi, polistirenului etc.

Pulverizarea electrostatică constă în crearea unui câmp electrostatic puternic cu ajutorul unui generator electrostatic. Pulberea proiectată de un pistol se ionizează în câmpul electric şi este dirijată şi atrasă de suprafaţa metalică prezentă în zona de influenţă şi încărcată cu electricitate de semn contrar. Depunerea decurge rapid. Piesa acoperită cu termoplast este introdusă în cuptor la o temperatură puţin, superioară temperaturii de topire a polimerului. Particulele de polimer se topesc, ajung în starea de curgere vâscoasă şi lovindu-se de suprafaţa metalică aderă la

aceasta şi între ele. Are loc sinterizarea pulberii.

Prin această metodă se depun răşinile epoxidice, poliamidele, polietilena şi polipropilena, policlorura de vinii, teflonul, polistirenul. Metoda are avantajul că nu utilizează agenţi de dizolvare, care sunt în general scumpi şi deseori inflamabili.

Sinterizarea în pat fluidizat constă în introducerea piesei metalice „bine curăţată şi preîncălzită, la temperaturi puţin superioare temperaturii de topire a polimerului în instalaţia de fluidizare, prezentată schematic în figura 3.14.

Placa poroasă de la partea inferioară a instalaţiei este străbătută de un curent de aer sau de azot, care conţine pulberea în suspensie, creând stratul fluidizat.

Particulele de pulbere, în contact cu piesa metalică fierbinte se topesc, se lipesc între ele şi de metal şi prin sinterizarese formează o depunere uniformă. În cazul în care polimerul formează o depunere mai puţin aderentă la metal, suprafaţa metalică se acoperă mai întâi cu o peliculă de grund pe bază de lac.

Metoda sinterizării în pat fluidizat s-a extins şi pentru acoperirea continuă a conductelor cu pulbere de policlorură de vinii sau de poli4 5

etilena. În acest caz conducta este preîncălzită la trecerea printr-o bobină de inducţie, după care este trecută prin camera cu strat fluidizat.

Acoperirea prin căptuşire şi placare. *Căptuşirea şi placarea cu materiale plastice*, *elastomeri şi mase bituminoase* se realizează într-unul sau mai multe straturi de acelaşi tip sau din materiale diferite. Căptuşelile mixte se folosesc în cazul în care utilajul este puternic solicitat mecanic sau exploatat la temperaturi ridicate, compuşii macromoleculari caracterizându-se în general prin rezistenţa termică relativ scăzută.

Figura 3.15 prezintă schema protecţiei anticorosive în straturi combinate a aparatului de hidratare a acetilenei pentru obţinerea acetaldehidei.

Foite de poliizobutilenă datorită elasticităţii fereşte stratul ceramic de trepidaţiile care apar în timpul funcţionării preiau

tensiunile interne produse de variaţiile de temperatură. Poli izobutilena are rezistenţă chimică, bună, aderenţă bună la metal, dar prezintă stabilitate termică redusă şi fenomenul de curgere la rece, adică deformarea remanentă cu valoare mare, sub acţiunea prelungită a eforturilor de compresiune. Aceste deficienţe sunt eliminate prin folosirea stratului de diabaz, care fereşte izobutilena de acţiunea temperaturii ridicate şi de deteriorarea mecanică.

În general, la alegerea straturilor intermediare şi exterioare în protecţia cu straturi combinate trebuie să se ţină seama de agresivitatea mediului chimic şi de regimul de exploatare (temperatură, presiune, solicitări mecanice), consultând tabelele de rezistenţă chimică (anexele 3, 4, 5) sau efect uând încercările experimentale de coroziune.

Căptuşirea cu materiale plastice se realizează cu folii, placi sau blocuri, aplicate pe suprafaţa metalului prin încleierea cu adeziv cu întărire la cald sau la rece. Se căptuşesc aparatele confecţionate din oţel, fontă sau din diferite metale neferoase.

Căptuşirea utilajului chimic se efectuează cu o gamă variată de materiale plastice: polieter clorurat, policlorură de vinii, copolimer acrilonitril-butadienă-stiren, poliizobutilenă, polietilenă, polipropilenă, răşini silic-onice, răşini fenoli ce, teflon.

Pentru realizarea unei că ptuşiri eficace este necesară curăţirea prealabilă a suprafeţei metalice de rugină, cruste, impurităţi. Unghiurile ascuţite şi cusăturile de sudură trebuie bine pilite şi curăţate pentru a evita deteriorarea mecanică a peliculei.

Căptuşirea aparatelor cilindrice începe de la fundul aparatului, iar a aparatelor verticale începe cu pereţii.

Căptuşirea ţevilor metalice se face cu tuburi din polimer, prin încleierea suprafeţei interioare, urmată de introducerea tubului plastic protector, cu un diametru exterior cu 0,5 – 1 mm mai mic decât diametrul exterior al ţevii metalice. Diferenţa mare dintre coeficienţii de dilatare ai polimerului şi metalului asigură fixarea etanşă a tubului protector de polimer.

Căptuşirea aparatelor cu polimer ridică probleme de aderenţă a materialului plastic pe metalul recipientului. De exemplu,

căptuşirea cu teflon, necesită folosirea unui adeziv special pe bază de compuşi fluoroclorurați, care asigură aderenţa polimerului, material antiaderent la metal.

Căptuşirea cu polimer pune şi problema coeficientului de dilatare termică, ridicat la polimeri în comparaţie cu metalele şi aliajele.

În tabelul 3.7 se prezintă comparativ, coeficientul de dilatare liniară al polimerilor şi metalelor uzuale. Se constată că materialele de umplutură anorganică, în special pulberile metalice micşorează coeficientul de dilatare al polimerilor.

Plăcile mari de căptuşire pot fi îmbinate între ele prin sudură sau prin lipire. Sudarea se poate face cu gaze fierbinţi (aer, azot), sau cu elemente de încălzire. Lipirea materialului plastic se aplică în practică pe o scară foarte mare la îmbinarea pieselor presate, la care sudarea nu se poate utiliza.

Căptuşirea cu materiale plastice armate asigură o rezistenţă chimică remarcabilă în condiţii grele de coroziune chimică şi electrochimică, o aderenţă bună, o îmbunătăţire sensibilă a proprietăţilor mecanice, o creştere a rezistenţei termice şi o etanşeitate perfectă a căptuşelii, în majoritatea cazurilor căptuşirea se efectuează cu răşini poliesterice, epoxidice, fenolice, sau cu policlorură de vinii, armate de obicei cu pătură de fibre de sticlă.

Tehnologia recomandată este simplă. Pe suprafaţa metalică a recipientului, sablată, degresată şi grunduită se aplică un strat de răşina.

Material	*Coeficient de dilatare liniară*, io-6 x)
Polieterclorurat	80
Polietilenă	100 – 350
Polipropilenă	58 – 100
Polimetacrilat de metil	50 – 90
Poliamide	80 – 90
Policlorură de vinii:	

— Rigidă	50 – 185
— Flexibilă	70 – 230
Teflon	100
Policarbonat	06
Răşină fenolică cu umplutură de:	
— Făină de lemn	39
— Fibre de sticlă	15 – 17
Răşină ureoformaldehidică	22 – 36
Răşină epoxidică:	45 – 65
— Cu umplutură de silice	20 – 40
— Cu umplutură de fibre de sticlă	11 – 35
— Cu umplutură de aluminiu	5, 5
Oţel carbon	12
Oţel inoxidabil (Fe 90 Cr 8 Mn 0,4 C 0,12)	11
Al	27
Zinc	26
Cupru	17, 71

TABELUL 3.7

care conţine catalizatorul de întărire. Se aplică materialul de armare şi se efectuează apoi impregnarea cu răşină prin aplicare cu pensula, stropire sau rolare, temperatura de lucru este de 38 – 20°C. în linele cazuri se aplică un strat de finisare, amestecat cu pastă de culoare.

Caneiuearea suprafeţelor mecanice este o metodă răspândită de protecţie anticorosivă a utilajului chimic, care *constă în acoperirea metalului cu folii de cauciuc nevulcanizat, de cauciuc vulcanizat sau de ebonită*.

Ebonită se utilizează la căptuşirea directă a aparatelor chimice, care funcţionează la temperatura constantă în medii agresive şi care nu prezintă deformaţii remanente, ca urmare a regimului tehnologic impus de tehnologia aplicării stratului protector sau de condiţiile de exploatare.

Cauciucul, datorită elasticităţii se foloseşte la căptuşirea aparatelor chimice metalice supuse trepidaţiilor, şocului mecanic şi termic, în condiţii agresive. Condiţii similare ar determina, în cazul aplicării ebonitei, deteriorarea prin fisurare.

Cauciucarea utilajelor destinate fabricaţiei, depozitării şi transportării produselor chimice, se efectuează în special prin aşa-numita tehnică a acoperirii cu foi de cauciuc, care cuprinde schematic următoarele operaţii:

— Pregătirea metalului pentru acoperire;

— Aplicarea stratului de adeziune şi a straturilor următoare de legătură;

— Aplicarea unei foi calandrate de 3 – 4 mm grosime, foaie ce conţine toate ingredientele, care permit o legătură perfectă cu suportul şi o corectă vulcanizare ulterioară;

— Eliminarea aerului, sudarea şi vulcanizarea.

Suprafaţa metalică sablată, curată şi eventual corectată prin chituire se spală cu benzină uşoară şi se lasă câteva minute să se usuce. Se aplică apoi adezivul egal pe întreaga suprafaţă, se lasă să se usuce până s-a îndepărtat practic tot solventul, durata fiind aleasa în funcţie de tipul adezivului şi de temperatura ambiantă. Se aplică două-trei straturi de adeziv, până când se constată că acoperirea este totală (nu se mai vede suprafaţa metalului), apoi se lasă să se usuce cel puţin opt ore, într-un loc lipsit de praf, umiditate şi soare pentru a nu se produce prevulcanizarea stratului adeziv.

Adezivii aplicaţi sunt specifici elastomerului utilizat şi suprafeţei suport. În general, se utilizează soluţia elastomerului ce se aplică în protecţie, iar ca solvenţi se folosesc: benzina de extracţie pentru cauciucul natural şi cel butadien-stirenic, metil-etil-cetona pentru cauciucul butadien-nitrilic şi amestecuri de benzină şi esteri pentru cauciucul cloroprenic.

Concomitent cu pregătirea suprafeţei se pregăteşte şi foaia de elastomer prin spălare cu benzină şi aplicare de strat adeziv. Se controlează dacă stratul este omogen, uniform ca grosime şi fără bule de aer.

După uscarea adezivului se aplică foliile de elastomer, care

conţin agentul de vulcanizare. După fixare se presează foaia cu rolă metalică, pentru a elimina ocluziunile de gaz.

După căptuşirea cu plastic se execută controlul interfazic cu defectuoscopul prin inducţie, observându-se discontinuităţile de acoperire.

După lipire, *stratul de cauciuc se vulcanizează la cald sau la rece*, de la caz la caz.

Vulcanizarea la cald se efectuează cu abur în autoclavă, cu abur injectat direct în utilaj şi cu apă caldă la 95 – 100°C.

Metoda de vulcanizare se stabileşte în funcţie de tipul de elastomer folosit la protecţie şi în funcţie de solicitările mecanice, termice şi chimice la care este supusa căptuşeala în timpul exploatării utilajului.

Operaţia de vulcanizare la cald constă în încălzirea acoperirii de elastomer după o diagramă de lucru, care stabileşte durata şi intervalu 1 de temperatură.

Vulcanizarea în autoclavă se aplică utilajelor care corespund gabaritului maxim al autoclavei. După plasarea pieselor în interiorul autoclavei se introduce abur, ridicând treptat presiunea şi evacuând în acelaşi timp aerul şi apa condensată. În momentul în care s-a atins temperatura de vulcanizare, aerul este complet evacuat. Prin introducerea aburului viu se menţine presiunea la 4 kgf/cm^2 toată durata stabilită anterior. Eăcirea se realizează introducând aer comprimat în autoclavă, deci o răcire sub presiune, însoţită de stropire cu apă. În continuare, operaţia de răcire (sub 70°C) se execută fără presiune, cu autoclava deschisă.

În cazul utilajelor cu gabarit mare se realizează vulcanizarea directă în însăşi interiorul recipientului de protejat, cu condiţia ca să poată să fie asigurată presiunea de regim.

Vulcanizarea deschisă cu abur supraîncălzit sau cu apă fierbinte (100°C) se aplică protecţiei cu elastomeri a utilajelor de dimensiuni mari, care sunt supuse la solicitări chimice mai reduse (rezervoare de apă demineralizată, rezervoare pentru soluţii de saramură, vase de neutralizare etc.), la solicitări termice până la 60°C şi fără vacuum.

Problema cea mai dificilă în aplicarea cauciucului pe metal o constituie realizarea unei aderenţe cât mai bune şi fără goluri între strat şi suprafaţa metalului. Aderenţa depinde de natura cauciucului şi de intensitatea procesului de vulcanizare.

Se consideră că procesul de fixare a cauciucului pe metal este de natură fizico-chimica; pe de o parte se formează sulfuri metalice prin reacţia sulfului conţinut în cauciuc cu metalul, iar pe de altă parte, acest proces măreşte suprafaţa efectivă de aderenţă prin crearea de microeroziuni, datorate atacului chimic.

Metalele indicate pentru cauciucare sunt: oţelul, fonta, staniul, zincul cromul. Cuprul are o acţiune distructivă asupra cauciucului, de aceea pentru a fi cauciucat trebuie mai întâi cositorit. Ponta şi oţelul turnat nu pot fi protejate corespunzător din cauza existenţei pe suprafaţa lor a porozităţilor, care duc la apariţia de umflături sau exfolieri pe suprafeţe mari, datorită degajării în timpul vulcanizării a gazelor ocluse la turnare (mai ales oxigen).

Suprafeţele de protejat trebuie să îndeplinească şi anumite condiţii constructive. Se vor evita muchiile la îmbinarea suprafeţelor, îmbinările se vor racorda curb, cu raze mai mari de 5 mm. Sudurile se polizează la partea pe care se execută protecţia.

Părţile de aparate supuse protecţiei trebuie să fie accesibile, în caz contrar se va aplica protecţia pe subansambluri.

Piesele metalice care se rotesc (agitatoare, rotoare de pompe etc.) se vor echilibra înainte şi după cauciucare.

Îmbinările prin sudură sunt cele mai indicate pentru protecţia cu cauciuc. îmbinările prin nituire întâmpină dificultăţi de acoperire; la vulcanizare se formează ocluziuni de aer în dreptul niturilor iar în timpul exploatării, capetele de nituri fiind un obstacol în calea lichidului, se erodează mult mai uşor, dezgolind suprafaţa metalică.

Căptuşirea se poate realiza în *straiuri simple*, *de acelaşi tip* şi *în straturi combinate de cauciuc şi ebonită*. Protecţia cu strat dublu constă în aplicarea ebonitei pe metal, peste care se aplică foliile de cauciuc. Protecţia cu strat triplu constă în aplicarea foliilor de cauciuc, ebonită, cauciuc pe suprafaţa metalică a recipienţilor de dimensiuni mari, exploatate în condiţii grele de agresivitate chimică

şi supuse deformaţiilor repetate. Grosimea totala a căptuşelii este de 6, 5 mm.

Căptuşirea eu strat dublu şi în special triplu combină calităţile ebonitei şi cauciucului, asigurând protecţia chimică, rezistenţa la şocul termic, rezistenţa la lovire şi la acţiunea vibraţiilor.

În figura 3.16 se prezintă acoperirea în două şi în trei straturi a linei suprafeţe metalice.

Cauciucarea cu vulcanizate moi şi dure se recomandă pentru aparatele care funcţionează la temperaturi până la 100°C pentru o durată lungă şi până la 150°O pentru durată scurtă de menţinerea a temperaturii. Pentru temperaturi peste 150°C se recomandă două procedee:

— Se foloseşte cauciucul siliconic sau cauciucul fluorurat, care rezistă până la 300, respectiv 350°C, fără modificări sensibile ale proprietăţilor. Cauciucul fluorurat are o rezistenţă remarcabilă la majoritatea mediilor chimice, inclusiv agenţii oxidanţi, solvenţii, gazele agresive;

— Peste stratul de cauciuc se aplică plăci ceramice antiacide sau plăci de rocă topită cu rezistenţă termică ridicată. Această metodă este larg răspândită datorită eficacităţii şi costului mult mai scăzut al căptuşelii, decât în cazul aplicării cauciucurilor speciale.

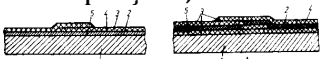


Fig. 3.16. Acoperirea cu strat dublu şi triplu de cauciuc-ebonită: <3-cu două straturi; *b*-cu trei straturi; linetal; 2-ebonită; 3 – cauciuc moale;

4, 5-adeziv.

b a

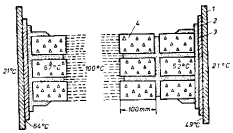


Fig. 3.17. Distribuţia temperaturii în straturile combinate: linstalaţia metalică; 2-ebonită (grosime de 7, 5 mm); 3-chit antiacid silicaţie; 4 – cărămizi antiacide.

În figura 3.17 se prezintă distribuţia temperaturii la acoperirea

combinată de ebonită-cărămizi antiacide aplicate pe oţel carbon, pentru protejarea unui reactor de saponificare.

În cazul folosirii a doua straturi de cărămizi, temperatura în stratul de ebonită scade la 49°C, faţă de 64°C, în cazul aplicării unui singur strat de cărămizi.

Căptuşirea eu compoziţii de bitum cunoscute sub numele de masticuri de bitum se aplică pentru protejarea recipienţilor metalici. Pentru a mări rezistenţa la temperatură a compoziţiilor bituminoase ele sunt de obicei modificate cu răşini sintetice, ca de exemplu cu răşini fenolice.

Posibilitatea aplicării compoziţiilor de bitum pentru căptuşirea utilajelor metalice este limitată de capacitatea lor de curgere, de rezistenţa mică la solvenţii organici şi la agenţii oxidanţi.

Tehnologia căptuşim este simplă. Masticul de bitum topit se aplică prin turnare pe suprafaţa metalică curăţată şi grunduită în prealabil.

3.4. Tratarea mediului coroziv

Tratarea mediului în vederea micşorării agresivităţii sale este frecvent utilizată în practică, datorită eficacităţii sale. *Modificarea* H-ului *soluţiilor*, *îndepărtarea agentului coroziv*, *adăugarea de substanţe capabile să frâneze reacţiile electrochimice* sunt procedee, care

aplicate la sistemele de răcire, la evaporatoare, la cazanele de înaltă şi joasă presiune, la instalaţiile de decapare măresc considerabil durata lor de funcţionare.

3.4.1. Îndepărtarea agentului agresiv

Oxigenul este depolarizantul majorităţii proceselor de coroziune electrochimică şi principalul agent de atac în gaze, la temperatura mare. Îndepărtarea lui se poate realiza în mai multe moduri.

Degazarea termică se aplică în special la apele de alimentare a cazanelor cu abur, a reţelelor de termoficare etc. Procedeul se bazează pe variaţia solubilităţii gazelor în lichide, în funcţie de temperatură şi presiunea lor parţială deasupra lichidului. Operaţia

se execută în degazoare termice, în care apa supraîncălzită la 120°C este fin pulverizată pentru a se asigura un contact cât mai bun cu faza gazoasă. Conţinutul rezidual în oxigen al apei după prelucrare este de aproximativ 0,05 mg/l.

O dezoxigenare mai avansată se poate face pe cale *chimică*, cu ajutorul substanţelor capabile să lege oxigenul: sulfit alcalin, sulfat feros, bioxid de sulf, hidrazină, schimbători de ioni, şpan de oţel.

$ÎL_2H4 + 02 \rightarrow Na + 2\ H_2O$

(3.7)

ÎTa2S03 + 1/2 02 – * îâa2S04

Un procedeu eficace de îndepărtare a oxigenului este cel *electrochimic*, care constă în trecerea apei printr-un sistem de celule de electroliză, cu anozi bipolari de oţel, unde are loc reducerea catodică a oxigenului şi oxidarea anodică a fierului (anodul):

Calcă: $02 + 2\ H_2O + 4\ e \rightarrow 4$ OH".

Anod: 2 Fe + 4 OH" 2 Fe (OH) 2 – f 4 e (3.8)

2 Fe (OH) 2 + – 02 + HaO → 2 Fe (OH) s

Deci prin procesele de electrod are loc consumarea oxigenului din apă.

Dezaerarea apei de alimentare a cazanelor se efectuează în două etape: la început apa este trecută în dezaeratoare termice, apoi dezoxigenată pe cale chimică sau electrochimică.

Micşorarea agresivităţii mediului gazos se realizează prin îndepărtarea gazelor agresive, prin eliminarea lor din soluţie sau dintr-un utilaj închis cu ajutorul altui gaz sau amestec de gaze cu caracter inert. Un astfel de procedeu este menţinerea unei atmosfere protectoare.

Cuptoarele pentru prelucrarea la cald a metalelor sunt prevăzute cu dispozitive de admisie şi de control automat al unui amestec protector de gaze (gaze nobile, azot, cu mici cantităţi de oxid de carbon, bioxid de carbon şi metan).

3.4.2. Reglarea pH-ului soluţiei

Reglarea H-ului soluţiei la o valoare convenabilă, în concordanţă cu natura metalului de protejat realizează micşorarea vitezei de coroziune în două moduri:

— Frânarea reacţiei catodice de descărcare a ionilor de hidrogen, prin deplasarea potenţialului de producere a ei spre valori mai negative;

— Crearea condiţiilor favorabile pentru formarea de pelicule protectoare.

În general se recomandă menţinerea; pH-ului în intervalul 7,0 – 7, 5, valoare care asigură tuturor metalelor maximum de rezistenţă.

Metale ca zincul, plumbul, aluminiul prezintă viteze mari de coroziune în mediu acid sau bazic. În soluţii neutre atacul este redus.

În sistemele deschise, la reglarea pH-ului trebuie să se aibă în vedere acţiunea CEA din aer, care dizolvat în soluţie o acidulează. Efectul său creşte odată cu mărirea temperaturii.

De multe ori este necesar ca soluţia să fie alcalină; în acest caz se adaugă reactivi ca XaOH, STa3P04 sau KET_4OH.

În cazul fierului, nichelului, cadmiului, magneziului, pelicula protectoare de oxizi devine mai stabilă în mediu alcalin, deoarece în acest domeniu solubilitatea oxizilor formaţi este extrem de mică.

Mărirea alcalinităţii soluţiei peste valoarea 9, 5, fără îndepărtarea concomitentă a oxigenului, produce însă coroziunea localizată, mai ales în prezenţa ionilor EI.

3.4.3. Utilizarea inhibitorilor de coroziune

Unul din mijloacele eficiente de reducere a efectelor coroziunii instalaţiilor şi utilajelor metalice, la un cost acceptabil îl constituie *utilizarea inhibitorilor de coroziune*. Inhibitorii de coroziune sunt substanţe chimice capabile să frâneze procesele de coroziune prin polarizarea reacţiilor anodice sau catodice. Se utilizează în cantităţi mici şi nu modifică nici natura şi nici concentraţia mediului.

Inhibitorii anodiei *frânează procesul de ionizare a metalului*, *formând pelicule protectoare pe zonele anodice*. Sunt în general substanţe anorganice. Astfel, substanţe ca fosfaţii, bicarbonaţii, silicaţii deplasează j) H-ul soluţiei spre valori mai mari, la care ei formează împreună cu ionii metalici trecuţi în soluţie, produşi de coroziune insolubili, care se depun pe metal sub formă de pelicule protectoare, aderente.

Alte substanţe anorganice cu caracter oxidant (bicromaţii, cromaţii, azotiţii) formează pe suprafaţa metalului pelicule protectoare de oxizi. Utilizarea lor este însă limitată la medii neutre şi alcaline în absenţa ionilor CI". În soluţii puternic acide ei devin stimulatori puternici ai coroziunii. De asemenea, dozarea lor trebuie bine făcută pentru ca aflaţi într-o cantitate insuficientă localizează coroziunea în anumite centre.

O limitare a utilizării inhibitorilor anodiei este determinată de faptul că sunt puţin eficienţi în cazul metalelor care nu formează pelicule pasive.

Inhibitorii catodici *sunt substanţe organice şi anorganice, capabile să reducă viteza procesului catodic*. După mecanismul de acţiune se clasifică în două categorii:

— *Substanţe care măresc supratensiunea de descărcare a hidrogenului*, cum sunt compuşii arsenului, stibiului, mercurului, prin reducerea pe zonele catodice până la metale. Pe aceste metale hidrogenul se descarcă cu o supratensiune apreciabilă, deci coroziunea în mediu acid este frânată;

— *Substanţe care prin dizolvare alcalinizează soluţia şi determină astfel apariţia unor straturi protectoare*. Acestea sunt fosfaţii alcalini, sărurile zincului, calciului, magneziului; ele se utilizează, în special la protecţia oţelului în contact cu apa dură. Astfel, fosfaţii alcalini sunt utilizaţi cu succes pentru combaterea coroziunii în centralele termice. Fosfaţii alcalini împreună cu ionii de fier dizolvaţi şi cu bicarbonatul de calciu, prezent în apa dură formează fosfaţi de calciu şi fier, care se depun pe suprafaţa utilajului sub formă de pelicule stabile, cu coeficient bun de transfer termic.

Inhibitorii catodici au avantajul de a nu fi periculoşi în orice cantitate şi de a nu favoriza atacul localizat. În schimb, eficacitatea lor este mai scăzută decât, a celor anodiei.

Inhibitorii de adsorbţie *sunt substanţe m-ganice polare, compuse dintr-o grupă polară* (funcţie *ancoră*), *care se fixează pe metal şi dintr-un rest hidrocarbonat, care fiind îndreptat spre mediul coroziv – izolează suprafaţa metalului şi împiedică coroziunea*. Ei

frânează deci atât reacţia anodică cât şi pe cea catodică.

Grupele polare prezente în acest tip de inhibitori sunt:

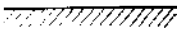
— Nh2; – e

— OH; – SE_3H; – COOR;

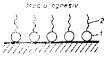
— Im2 = NH = SO_2.

Mecanismul de formare a filmului protector pe suprafaţa metalului este redat în figura 3.18.

Inhibitorii organici trebuie să posede stabilitate chimică şi solubilitate în mediul coroziv. Eficacitatea izolării metalului este mai mare atunci când se utilizează substanţe cu restul hidrocarbonat de dimensiuni maxi, care permite formarea unui strat protector, dens, cu rezistenţă ohmică mare.



Uneori inhibitorii organici de adsorbţie au rol de deshidratare a mediului agresiv, prin formarea unor legături de hidrogen între moleculele de apă din electrolit şi moleculele de inhibitor. Condiţia de formare a legăturilor este prezenţa unu atom electronegativ de N, O, CI în moleculele inhibitorului (fig. 3.19).

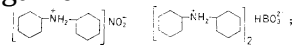


Metal

Fig. 3.18. Filmul protector de adsorbţie al Inhibitorului organic:

— grupa polară; *2* – rest hidrocarbonat.

Inhibitorii în îază de vapori (volatili) sunt *săruri volatile* ale bazelor organice (amine, heteroeiclii cu azot) cu acizii organici sau anorganici:



Diciclohexilaminoazotit Diciclohexilaminoborat

Aceşti inhibitori volatili întâi sublimează, apoi fiind substanţe polare, în general se absorb pe suprafaţa metalului sub forma de peliculă moleculară determinând pasivarea ei. Pasivarea poate să se producă şi din cauza dizolvării lor în filmul subţire de apă, existent pe suprafaţa metalică.

Prin alegerea judicioasă a cationului organic se poate regla

presiunea de vapori a inhibitorului, astfel încât la temperatura ambiantă să se asigure concentraţia necesară de inhibitor, în vecinătatea metalului.

Utilizarea acestui tip de inhibitor permite asigurarea unei protecţii a pieselor metalice, în condiţii de coroziune intensă pentru un interval mare de timp, deoarece ei au posibilitatea să pătrundă în părţile greu accesibile. În acest mod se asigură protecţia instalaţiilor de răcire, a rezervoarelor cu gaze umede, a conductelor care vin în contact cu gazele umede agresive sau cu atmosferă umedă.

Inhibitorii volatili se folosesc sub forma de pulberi, răspândite uniform cu pistolul, sub formă de prafuri, de soluţii aplicate prin stropire, prin imersiune sub sau formă de impregnanţi ai materialului cu care se efectuează ambalarea.

Între numeroasele clase de substanţe cu efect inhibitor se menţionează:

— Aminele grase primare (R-NH_2) şi secundare (1LN H) ce conţin până la 20 de atomi de carbon în moleculă;

— Sărurile cuaternare de amoniu R4 lăr] + Cl-sau R4 âf] + ILSO, r;

— Aminoacizii naturali sau sintetici: H_2X – (CH_2) n-COOH;

— Alcool propargilic CH = C – CH_2-OH;

aldehidele, îndeosebi formaldehida; R-C\, mercaptanii R – SH;

— Acizii sulfonici superiori R – SOSH;

— Derivaţii tioureei (h – NH) 2C'S.

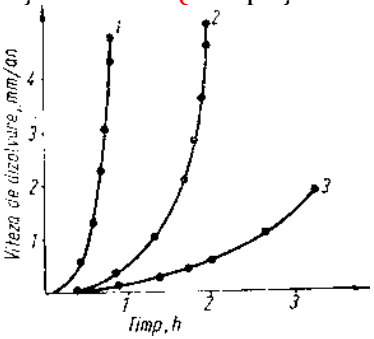
Între inhibitorul de coroziune şi componenţii sistematici sau accidentali ai mediului coroziv, precum şi între diverşii inhibitori de coroziune pot exista relaţii de indiferenţă, de sinergism, sau de antagonism.

Dacă doi inhibitori, cu o anumită valoare de inhibare, ajung în mediul agresiv şi conferă acestuia o inhibiţie superioară celei date de fiecare inhibitor în parte se poate vorbi de efectul sinergetic al inhibitorilor.

Efectul sinergetic al inhibitorilor are un rol foarte important, ducând la o protecţie ridicată împotriva coroziunii cu mijloace simple. Efectul total produs de un amestec de doi sau mai mulţi

inhibitori nu este egal cu suma efectului fiecărui component, luat în parte; de obicei se observă o creştere neproporţională a efectelor individuale.

S-a emis ipoteza ca atunci când unul din inhibitori acţionează asupra proceselor catodice iar celălalt asupra proceselor anodice, un amestec din cei doi inhibitori va fi sinergetic. Aceasta a fost confirmată de rezultatele experimentale, prin utilizarea în mediu de acid clorhidric a acidului difenilditiofosforic sau a difeniltioureei (compuşii cationici) în amestec cu clorurile, bromurile iodurile compuşii fosfatici (compuşi anionici) etc.



În figura 3.20 este prezentat efectul sinergetic al amestecului de feniltiouree şi iodură de potasiu în mediu de acid sulfuric.

Eficacitatea acţiunii protectoare a inhibitorilor (P, %) poate fi apreciată utilizând relaţia:

$$\frac{A\ m0 - Am}{A\ m0}$$

coase (inhibitorii din unsorile consistente şi din peliculele temporare de protecţie) şi în medii solide (inhibitorii din peliculele de lacuri şi vopsele). Se folosesc atât pentru protecţia metalelor feroase cât şi pentru protecţia metalelor şi aliajelor neferoase.

În tabelul 3.8 sunt recomandaţi câţiva inhibitori pentru protecţia materialelor metalice uzuale.

Soluţiile de acizi sunt mediile cele mai agresive, de aceea şi inhibitorii utilizaţi în acest caz trebuie să fie deosebit de eficace. Practic inhibitorii coroziunii acide se folosesc în diferite operaţii: la decaparea pieselor metalice şlefuite, la transportul şi depozitarea

acidului clorhidric în vase de oţel, la reducerea coroziunii conductelor, pompelor şi a altor utilaje prin care sunt transportaţi acizii, la spălarea cu acid a cazanelor de abur pentru îndepărtarea pietrei.

Marea majoritate a inhibitorilor coroziunii acide sunt substanţe organice: aminele, bazele din seria chinolinei, aldehidele (în special pentru acid clorhidric), mercaptanii, amidele tioacizilor sulfurile, urotropina; se mai folosesc unele substanţe anorganice ca acidul arsenios şi sărurile sale pentru acidul clorhidric şi sulfuric, sau permanganatul de potasiu pentru acidul azotic.

În cazul *decapării* este important să se îndepărteze depunerile de oxizi de pe suprafaţa metalului, fără a ataca însă apreciabil suportul metalic. Utilizarea inhibitorilor permite accelerarea decapării prin mărirea concentraţiei acidului şi ridicarea temperaturii de lucru precum şi micşorarea consumului de acid, prin exploatarea prelungită a băilor.

Protecţia metalelor în soluţii alcaline prin inhibitori de coroziune se face cu un număr mai redus de substanţe. Astfel, fierul în soluţii alcaline este protejat de silicagel, fosfat de sodiu şi tanin. Ei acţionează prin mărirea supratensiunii hidrogenului. În alcalii concentrate, la temperatura de fierbere se utilizează cu rezultate bune azotatul de sodiu şi c-loratul de potasiu.

În acest mediu ca inhibitor pentru coroziunea aluminiului se foloseşte extractul de turbă, iar pentru zinc sulfura de sodiu.

Pentru mediile neutre se folosesc atât inhibitori organici cât şi anorganici.

Ca inhibitori anorganici de coroziune în apă şi în soluţiile apoase de săruri se utilizează azotiţii, cromaţii, bicromaţii, fosfaţii şi silicaţii. Hexametafosfatul este recomandat pentru protecţia pieselor ale căror detalii sunt confecţionate din metale diferite (de exemplu oţel-cupru).

TABELUL 3.8

Condiţii de utilizare a unor inhibitori

Inhibitor j	*Concentraţia inhibitorului*. *	*Mediul coroziv* j	*Sistemul metalic*
Bicromat de potasiu	1 0,05 – 0,2	Apă de cana] 20°-90°C	Fier, alamă
Permanganat de potasiu	O. i!	0,3 *N* soluţie NaOH	Aluminiu
Fosfaţi sticloşi Fosfat acid disodic	0,5 1	Sisteme apoase de acid citric	Oţel
Monofosfaţi de potasiu Azotat de sodiu	0,05	Apă de mare	Oţel
Carbonat de sodiu	0,05	Gaz condensat	Oţel
Bicromat de sodiu + Azotat de sodiu	0,1-0,05	Apă	Schimbătoare de căldură
Hexametafosfat de sodiu	0,002	Apă cu /jH = 6	Plumb
Hexaineta Tosfat de sodiu	0,001	Amoniu	Condensatoare din oţel moale
Azolit de sodiu	0,005	Apă	Oţel moale
Ortofosfat de sodiu	1	Apă cu pH = 7, 25	F'ier
Silicat de sodiu	0,001	Apă de mare	Zinc, aliaj Zn-Al
Benzanilide	0,2	Lubrifianţi	Cu-Ni; Cu-Pb

Dioctilesterul acidului sulfosucchiic	0,05	Petrol rafinat	Conducte
Erytrol	0,01	Soluţii de K_2S04	Oţel moale
Etiianilină	0,5	Soluţii de HCL	Metale feroase
Mereaptobezotiazol	1	Soluţii de HCL	Oţel şi fier
Morfolină	0,2	Apă	Sisteme schimbătoare căldură
Acid oleic	0,01	Alcooli polihidroxilici	Fier
Fenilacridină	0,5	Soluţii de H_2S04	Fier
Piridină + fenilhidrazină	0,5-0,5	Soluţii de HCL	Metale feroase
Azidă de tetrametilamoniu	0,5	Soluţii apoase de solvenţi organici	Oţel şi fier

Dintre inhibitorii organici se menţionează sărurile acidului benzoic, care au mare eficacitate, apoi sărurile acizilor ftalic, salicilic.

Intervenţia inhibitorilor organici de coroziune în compoziţia *lacurilor şi vopselelor*, în doze de ordinul a 0,05% până la 10% din extractul uscat total al acestor preparate, permite să se îmbunătăţească caracteristicile fizice şi chimice, producând:

— Creşterea flexibilităţii şi aderenţei peliculelor;

— Mărirea stabilităţii chimice a vopselelor emulsionate şi a vopselelor cu conţinut mare de componenţi solizi;

— Creşterea capacităţii de hidrofugare;

— Creşterea proprietăţilor bactericide, fungicide şi pesticide;

— Acţiunea de agent plastifiant.

În acest scop se introduc pigmenţi anticorosivi, cum sunt cei

formaţi din amestecuri complexe de cromat de plumb monobazic (Pb0-Pbir04) şi silicat de plumb tribazic (3 PbO-Pbăi Oa). În afară de pigmenţi s-au experimentat lianţi micşti, pe bază de poliamide şi de răşini epoxidice, care intră în compoziţia vopselelor, constituind faza continuă, depolarizând astfel toată suprafaţa anodică ce trebuie protejată.

Anumite tenside cationice, derivând din inhibitorii de coroziune sunt un auxiliar preţios în fabricarea peliculogenelor în calitate de stabilizatori de suspensie, oleofilizanţi pentru pigmenţi etc.

Utilizarea inhibitorilor de coroziune este o problemă complexă, care trebuie precedată de studii experimentale temeinice.

3.5. Protecţii electrochimice

Metodele electrochimice de protecţie constau în reducerea vitezei de coroziune a unui metal aflat într-un mediu coroziv prin deplasarea potenţialului staţionar, sub acţiunea curentului electric exterior spre valori mai electronegative sau mai electropozitive. Baza teoretică a protecţiei electrochimice poate fi ilustrată cu ajutorai diagramelor potenţial-jpH. Din analiza diagramei date în figura 2.9 se constată că sunt două domenii în care un metal poate fi protejat electrochimic: domeniul de imunitate, unde reacţia de coroziune este termodinamic imposibilă şi domeniul de pasivitate, unde coroziunea nu are loc din cauza apariţiei unui strat protector, anularea coroziunii depinde de forma, de structura, de repartiţia filmului protector sau chiar de posibilitatea apariţiei unui astfel de film protector.

Atingerea stării de imunitate se realizează electrochimic prin coborârea potenţialului de electrod sub valoarea potenţialului de echilibru al metalului (protecţie catodică), iar obţinerea stării de *pasivitate se poate atinge prin deplasarea potenţialului spre valori mai electropozitive până la valoarea potenţialului de formare a filmului protector* (protecţie anodică).

Protecţia catodică poate fi realizată pe două căi:

— Protecţia catodică cu sursă exterioară de curent;

— Protecţie catodică cu anozi protectori.

3.5.1. Protecţia catodică cu sursă exterioară de curent

Se realizează protecţia catodică cu sursă exterioară de curent prin ataşarea construcţiei metalice ce trebuie protejată la borna negativă a unei surse de curent continuu iar la borna pozitivă a unui anod, auxiliar, amplasat în mediul coroziv. Curentul de la sursă trece la anod, prin electrolit până la metalul de protejat, care devine catod (fig. 3.21). În felul acesta curentul determină polarizarea catodică a conductei. Pentru a realiza protecţia catodică este necesar ca potenţialul metalului de protejat să fie coborât la o valoare negativă cel puţin egală cu potenţialul celui mai activ punct anodic.

Anozii sunt confecţionaţi din deşeuri de oţel, grafit sau aliaj fero siliciu.

Dacă protecţia catodică este folosită la protejarea unui aparat sau unei instalaţii din industria chimică, atunci anodul auxiliar se introduce în mediul coroziv.

Pentru ca această metodă să fie eficace, se impun următoarele condiţii:

— Suprafaţa anodului să fie suficient de mare pentru a opune o rezistenţă mică la trecerea curentului prin circuit;

— Construcţia metalică să fie complet înconjurată de un mediu bun conducător de electricitate (sol umed, atmosferă umedă, vapori, soluţie de electrolit, apă de mare) astfel ca să se obţină o distribuţie uniformă a curentului pe suprafaţa metalică. Deci stratul de electrolit să fie suficient de gros pentru a permite închiderea circuitului.

În cazul instalaţiilor cu forme mai complicate se utilizează mai

[redacted]

mulţi anozi auxiliari, aşezaţi uniform în jurul obiectului de protejat,

la o distanţă de minim 25 cm, pentru a se asigura o distribuţie uniformă a curentului. Mărirea acestei distanţe îmbunătăţeşte distribuţia uniformă a curentului, dar măreşte concomitent şi căderea ohmica şi deci energia electrică necesară asigurării unei protecţii sigure.

Construcţia de protejat nu trebuie să aibă o configuraţie prea complicată pentru că proeminenţele şi adânciturile nu pot fi

protejate, datorită fenomenului de ecranare electrică.

Curentul dat de sursă trebuie să asigure un anumit potenţial şi o anumită densitate de curent pentru ca să se realizeze eficient protecţia.

Potenţialul minim de protecţie este valoarea potenţialului la care procesul de coroziune încetează. De la acest potenţial începe deci, să se realizeze protecţia. Intensitatea curentului protector trebuie să fie cu atât mai mare cu cât sunt mai agresive mediile de coroziune. Pentru a se realiza o protecţie totală trebuie să se atingă *densitatea minimă de curent de protecţie*. Valorile densităţii minime de curent de protecţie depind de felul metalului, de starea suprafeţei sale, de mediul coroziv şi se stabilesc experimental pentru fiecare caz în parte. Totuşi, nu se lucrează cu potenţiale prea mari, deoarece acestea ar avea ca urmare o creştere a densităţii curentului. La densităţi mari de curent pe suprafaţa de protejat se degajă cantităţi apreciabile de hidrogen, care pot provoca ruperea peliculelor protectoare. În acest caz, pentru realizarea aceleaşi protecţii este necesar un consum mult mai mare de curent. Acesta nu trebuie să depăşească o anumită limită peste care este pusă în pericol securitatea personalului de deservire al staţiei catodice. Pentru construcţiile de oţel domeniul de potenţiale la care se poate realiza protecţia este cuprins între – 0,85 V ca potenţial minim şi + 1, 2 Y potenţial maxim faţă de electrodul saturat Cu/Cuă04 (electrod de comparaţie utilizat pentru protecţia construcţiilor metalice aflate în sol).

Periodic se face un control asupra potenţialului conductei în raport cu solul pentru a vedea dacă se menţine în domeniul de protecţie.

În tabelul 3.9 şi tabelul 3.10 sunt prezentate recomandări privind densităţile de curent de protecţie, în funcţie de starea suprafeţei oţelului şi de mediul înconjurător.

Staţiile de protecţie acţionează însă pe o distanţă limitată; repartizarea potenţialului în funcţie de distanţă scade exponenţial de la staţia de protecţie. Lungimea pe care se realizează protecţia poate fi calculată în funcţie de valoarea potenţialului aplicat şi de

TABELUL 3.9

Densităţile de curent de protecţie corespunzătoare diferitelor stări de suprafaţă ale oţelului

Starea suprafeţei	*Densitatea de curent*, mA/m^2
Oţel obişnuit	80 – 130
Oţel pasivat	25 – 60
Oţel vopsit + acoperire bituminoasă	0,5 – 5
Oţel vopsit + acoperire cu plastic	0,005-0,5

TABELUL 3.10

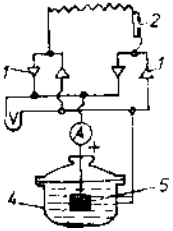
Valorile densităţii minime de curent protector pentru fier în diferite medii

Mediul	*Condiţii*	*Densitatea minimă*, mA/m^2
HCL 1 *N*	Agitare moderată	920.000
HCI 0,1 *N*	prin trecerea aerului	350.000
H_2S04 0,65 *N*		310.000
NaCl 5 *N*	Soluţie în repaus	1.000 – 3.000
NaCl 3%		130
Apă de mare		170
Apă de rezervor		140
Sol	Cu acoperire de bitum distrusă	16, 6
Sol	Cu acoperire de bitum bună	0,7
Na OH 10 *N*	100°C	4.000

rezistenţa diferiţilor conductori din circuit (cablu, sol, anod, construcţie metalică).

Protecţia catodică cu curent impus poate crea un pericol pentru construcţiile subterane vecine, datorită apariţiei curenţilor de dispersie, care măresc viteza de coroziune a altor construcţii subterane.

Protecţia catodică cu sursă exterioară de curent se aplică la combaterea coroziunii conductelor îngropate, rezervoarelor, cablurilor subterane, instalaţiilor portuare, vaselor. Protejarea aparaturii din industria chimica prezintă o serie de dificultăţi, legate de complexitatea construcţiilor şi agresivitatea ridicată a mediului, particularităţi care necesită consumuri mari de energie electrica pentru a se asigura o densitate de curent optimă de protecţie, pe întreaga suprafaţă metalică. În prezent, metoda se aplică la utilaje de construcţie relativ simplă: condensatoare, răcitoare, schimbătoare de căldură, evaporatoare, recipiente de reacţie, exploatate în condiţii de agresivitate medie.



În figura 3.22 este prezentată schema protecţiei catodice a evaporatorului pentru concentrarea sodei caustice. Anodul de nichel, plasat în interiorul recipientului este suspendat mobil, astfel ca poziţia lui să fie reglată de gradul de umplere a cazanului. Se aplică o densitate de curent de protecţie de 45 A/m^2, când eficienţa protecţiei este de 68%. Concomitent cu prelungirea duratei de funcţionare a evaporatorului, aplicarea protecţiei catodice are ca efect o ameliorare a calităţii produsului finit prin micşorarea conţinutului său în fier, datorită tendinţei acestuia de a migra spre catod (peretele metalic al evaporatorului).

La noi în ţară, protecţia catodică se aplică în industria

petrolieră, la conductele magistrale de transport ale ţiţeiului, la conductele de distribuţie a gazului metan, la rezervoarele şi reactoarele din industria chimică.

3.5.2. Protecţia catodica cu anozi protectori

Protecţia catodică cu anozi protectori constă în legarea la construcţia de protejat a unor anozi confecţionaţi din metal cu un potenţial mai negativ decât al metalului construcţiei. Anodul, construcţia de oţel (catodul) şi mediul coroziv ca electrolit, formează împreună o pilă galvanică, în care curentul electric circulă în exterior de la construcţie la anod. Se poate spune că protecţia catodică cu anozi protectori este tot o protecţie electrică, în care curentul de protecţie este generat de o pilă locală. În acest fel, zonele anodice ale sistemului de protejat sunt transformate în zone catodice şi procesul de coroziune este trecut în întregime asupra electrozilor auxiliari, care se consumă rapid, dar care pot fi uşor înlocuiţi, fără perturbarea procesului de protecţie. Din acest motiv *anozii protectori se mai numesc activi sau de sacrificiu*.

În figura 3.23 este prezentată schema protecţiei catodice cu anozi protectori a unei conducte subterane. Conducta de oţel este legată printr-un conductor izolat la anodul protector.

Prin intermediul unor cutii cu cleme este posibil să se facă măsurarea potenţialului conductă-sol şi a curentului debitat de anod.

Anodul de sacrificiu se ionizează, iar electronii eliberaţi la anod (reprezentaţi în figură prin săgeţi), ajung la conducta metalică; aceasta se polarizează catodic, atingând valorile negative de potenţial, corespunzătoare domeniului de imunitate.

Eficacitatea protecţiei catodice depinde de caracteristicile de polarizare şi de suprafaţa construcţiei de protejat. Cu cât suprafaţa va fi mai mică şi polarizarea va fi mai mare, cu atât sistemul va fi mai uşor de protejat.

Eficacitatea protecţiei] depinde de îndeplinirea următoarelor condiţii:

— Realizarea unei densităţi de curent suficient de mari, repartizată uniform pe întreaga suprafaţă a construcţiei metalice;

— Conductibilitatea electrică a mediului agresiv să fie suficient de mare pentru a asigura o rază mare de acţiune a anodului protector;

— Diferenţa dintre potenţialul de electrod al anodului de sacrificiu şi al metalului de protejat să fie cât mai mare.

Ca materiale pentru anozii protectori se utilizează metale electronegative ca zincul, magneziul, aliajele de magneziu şi aliajele de aluminiu.

Zincul de puritate ridicată (99, 96%) sau aliat cu cantităţi mai mici de 0,2 % cupru, siliciu, cadmiu, aluminiu, magneziu se utilizează în special la protecţia marină şi la protecţia structurilor îngropate, în mediu cu corozivitate redusă.

Anozii de magneziu aliat cu 6 % aluminiu şi 3 % zinc sunt foarte mult folosiţi, deoarece nu suferă o polarizaţie anodică intensă şi tind să se corodeze uniform. Se aplică la protecţia rezervoarelor de apă caldă şi a altor construcţii subterane şi la protecţia locală a unor îmbinări ale utilajelor din industria chimică.

Aliajele de aluminiu cu zinc sau staniu pot fi cu succes utilizate în apa de mare. Aluminiul nu se foloseşte în stare pură deoarece se polarizează intens.

În tabelul 3.11 sunt redate caracteristicile electrochimice ale unor anozi protectori mai des utilizaţi. Eaportul dintre suprafaţa

TABELUL 3.11

Caracteristicile electrochimice ale unor metale şi aliaje utilizate drept anozi protectori

Anod	*Potenţial.* V	*Randament,* %	*Consum,* kg/A an
Zinc extrapur	— 1, 06	95	12, 6
Zine-siliciu – alţiminiu	— 1, 05	95	12, 6
Magneziu-aluminiu-zinc	— 1, 55	60 – 80	9 – 7
Aluminiu-zine-stani	— 1, 45	80	3, 6

u			

Raza de acţiune a unui electrod protector de Zn *în diferiţi electroliţi*

Electrolitul	*Conductivitatea la* 18°C, f2-lem-1 104	*Raza de acţiune a electrodului protector*, cm
Apă distilată	0,015	0,1
Soluţii de NaCl:		
0,001 %	0,22	1, 4
0,006 %	1,06	3, 2
0,01 %	2,11	10
0,03 %	5,19	15
3%	4,04	60 0

polarizare anodică intensă, se utilizează o umplutură depolarizantă specială, care conţine de obicei clorură mercuroasă.

Raza de acţiune a anozilor protectori şi deci eficacitatea protecţiei depinde de conductivitatea mediului. Cu cât rezistenţa ohmică a circuitului este mai mare cu atât protecţia este mai slabă. În tabelul 3.12 se dau câteva date orientative asupra razei de acţiune a unui anod protector de zinc, utilizat la protejarea oţelului în medii de conductivitate diferită. Se observă că acest mod de protecţie este contraindicat în condiţiile coroziunii în apă distilată.

Avantajele metodei cu anozi protectori sunt: se poate realiza o protecţie eficace atunci când nu dispunem de energie electrică; instalarea anozilor de sacrificiu este simplă; ei pot fi utilizaţi în cazul în care este necesară o protecţie locală; sistemul de protecţie nu interferează electric cu alte construcţii, deoarece curentul debitat prin pila formată (construcţie-mediu coroziv-anod) este foarte slab.

Ca dezavantaje ale protecţiei cu anozi de sacrificiu menţionăm nu poate fi utilizată în soluri cu rezistenţă electrică mai mare de

3.000 O, iar verificarea sistemului de protecţie a conductelor lungi, în special, este costisitoare şi greoaie.

În regiunile industriale, investiţiile şi cheltuielile de exploatare pentru instalaţiile cu curent imprimat sunt de obicei mai mici decât în cazul metodei cu anozi protectori.

Ţinând cont de recomandările făcute, metoda de protecţie cu anozi protectori se aplică cu succes la protecţia antieorosivă a conductelor metalice, a schimbătoarelor de căldură, a rezervoarelor, a instalaţiilor portuare.

3.5.3. Protecţia anodică

Protecţia anodică este metoda electrochimică de reducere a vitezei de coroziune a unui metal, *prin deplasarea potenţialului staţionar sub acţiunea unui curent electric spre valori mai electropozitive* (polarizare anodică) *până în domeniul de pasivitate al metalului*. Metoda se bazează pe capacitatea anumitor metale şi aliaje de a deveni pasive în numeroase medii corozive, atunci când asupra acestora se aplică un curent pozitiv, în timp ce potenţialul lor este menţinut (cu ajutorul unui potenţiostat), într-un interval de potenţiale prestabilit, în care pelicula superficială este stabilă.

Protecţia anodică se utilizează când metalul are tendinţa de pasivare anodică şi când prezintă un domeniu de pasivare larg, în care viteza de dizolvare este suficient de scăzută.

O altă cerinţă a protecţiei anodice este ca mediul de lucru să aibă o conductibilitate electrică suficient de mare, deoarece întreaga instalaţie trebuie să se polarizeze cu curentul electric aplicat. De aceea metoda nu se aplică obiectivelor expuse la stropire sau la acţiunea vaporilor. Mediul de lucru trebuie să fie suficient de stabil

faţă de potenţialul la care se menţine utilajul protejat; în caz contrar există posibilitatea electrolizei soluţiei şi ca o consecinţă variaţia compoziţiei mediului.

12 – c. 170

La realizarea protecţiei anodice trebuie să se ţină seama de trei factori critici:

1) Curentul maxim iniţial, necesar pentru a trece metalul în stare pasivă; mărimea sa se determină experimental şi poate atinge valori de ordinul sutelor de amperi pentru intervale de timp foarte scurte (de ordinul milisecundelor).

2) Limita domeniului de pasivitate condiţionează tipul metodei utilizate pentru controlul tensiunii. Se recomandă ca intervalul de potenţial în care metalul se află în stare pasivă să fie de minimum 50 mv.

3) Curentul necesar menţinerii filmului pasiv. Mărimea sa depinde de natura metalului protejat, de electrolitul cu care este în contact şi de temperatura de lucru. Pentru ca protecţia anodică să fie economică este necesar ca valoarea curentului anodic ce menţine pelicula de pasivare să fie cât mai mică; astfel, pentru oţeluri inoxidabile se recomandă valori cuprinse în intervalul 0,03 – 3 A/cm^2.

Protecţia anodică a utilajelor împotriva coroziunii este o metodă propusă de G. Edeleanu şi independent de el de N.D. T o în a-şi o v şi G.P. C e r n o v; aceasta a devenit practic posibilă prin elaborarea unui sistem special de control electric automat. Aparatul necesar pentru realizarea protecţiei anodice este un potenţiostat, care măsoară potenţialul construcţiei de protejat (anod) raportat la un electrod de referinţă. Totodată potenţiostatul menţine potenţialul la valoarea dorită, furnizând curentul necesar polarizării prin circuitul recipient (anod), mediul coroziv şi un electrod de platină (catod). Variaţia potenţialului dintre electrodul de referinţă şi anod impune potenţiostatului să modifice valoarea curentului debitat în circuit.

Protecţia anodică se aplică la metalele şi aliajele pasivabile din care se execută rezervoare şi instalaţii în care se află produse foarte

agresive: oleum, acid sulfuric, hidroxid de sodiu etc. Astfel se utilizează cu succes pentru eliminarea coroziunii în instalaţiile de sulfonare, la protecţia autoclavelor, pentru fierberea celulozei cu alcalii, rezervoarelor mari pentru păstrarea şi transportul oleumului şi acidului sulfuric concentrat, a serpentinelor de oţel prin care circulă, acid sulfuric concentrat, montejusurilor din oţel carbon pentru oleum etc.

Protecţia anodică a oţelului carbon în contact cu unele îngrăşăminte minerale a adus o scădere spectaculoasă a vitezei de coroziune.

În figura 3.24 este prezentată schema protecţiei anodice pentru recipientul de neutralizare dintr-o instalaţie de sulfonare.

Vasul de neutralizare, confecţionat din oţel inoxidabil de tip 18 – 8, în care se neutralizează acizii sulfonici cu hidroxid de sodiu este supus unei foarte intense coroziuni la H-uri cu valori extreme, fapt care necesită repararea vasului de aproximativ 7 ori pe lună. După aplicarea protecţiei anodice aceste reparaţii n-au mai fost necesare. În plus, calitatea produselor s-a ameliorat, prin reducerea conţinutului de fier din produse de circa 9 ori.

Avantajele protecţiei anodice sunt următoarele:

— Asigură o reducere foarte mare a vitezei de dizolvare, ceea ce permite mărirea substanţială a duratei de serviciu a utilajului protejat;

— Evită introducerea în mediile de reacţie a inhibitorilor, a căror prezenţă este de multe ori nedorită sau chiar interzisă;

— Previne impurificarea mediului de lucru cu produse de coroziune, fiind salutar aplicată la instalaţiile în care se obţin produse de înaltă puritate;

— Permite utilizarea oţelurilor slab aliate ca materiale de construcţie şi renunţarea la căptuşirea instalaţiilor.

Trebuie menţionat faptul că aspectul securităţii este foarte important în cazul pasivării unui metal, care în absenţa protecţiei se corodează puternic. O defecţiune la sistemul de proiectare poate readuce metalul în stare activă şi în locul protecţiei poate rezulta o intensificare dezastruoasă a coroziunii. De aceea se cere elaborarea

unui sistem special de control automat, care să permită supravegherea riguroasă a sistemului de protecţie.

3.6. Protecţii combinate

Procesele de coroziune sunt atât de complexe, încât de multe ori se aplică *sistemul protecţiilor combinate* (*mixte*) care deşi la prima vedere este mai costisitor este preferabil unor soluţii nestabile. Astfel, în practică, înainte de aplicarea acoperirilor pelieulogene piesele de oţel se fosfatează, asigurând astfel o protecţie eficace, căptuşelile din plăci ceramice se aplică pe suporturi de polimeri, îmbinând proprietăţile mecanice şi chimice ale celor două straturi.

Un alt exemplu practic elocvent este protejarea conductelor metalice subterane (fig. 3.25) în zonele industriale unde solul prezintă o mare agresivitate din cauza molozului şi a infiltraţiilor apelor reziduale; o protecţie eficace împotriva coroziunii se obţine prin aplicarea concomitentă a doua metode:

— Izolarea instalaţiilor faţă de sol cu învelişuri electroizolante, formate din bitum şi straturi de armare din ţesătură din fibre de sticlă;

— Aplicarea protecţiei catodice. Fiecare din cele două metode sunt deosebit de importante. Izolaţia are rolul de a separa metalul de sol şi deci de a împiedica apariţia şi dezvoltarea procesului de coroziune, dacă stratul s-ar păstra aderent, continuu şi neporos. În realitate, o izolaţie perfectă nu se realizează. Dacă într-o izolaţie apare o spărtură, din cauza unor sfărâmături de teren sau din alte motive, ionii metalici părăsesc prin dizolvare peretele conductei metalice, în aceste zone de întrerupere a izolaţiei; se va produce puţin câte puţin o adâncitură, care se va mări şi va duce în final, la perforarea conductei.

Pentru a preveni această distrugere se aplică protecţia catodică, cu ajutorul căreia se aduce metalul la o stare de imunitate, faţă de acţiunea agresivă a solului, deci dizolvarea lui nu mai este posibilă din punct de vedere termodinamic.

Se practică şi sistemul peliculelor combinate cu un strat protector metalic, urmat de o peliculă organică. Aceste acoperiri

îmbină proprietăţile metalului (rezistenţa mecanică) cu cele ale materialului organic (elasticitatea) şi posedă calităţi protectoare superioare. Totodată se îmbunătăţeşte şi aspectul peliculei.

4.

MATERIALE DE CONSTRUCŢIE PENTRU UTILAJELE INDUSTRIALE

4.1. Consideraţii generale

La *confecţionarea utilajelor şi aparatelor industriale se foloseşte o gamă largă de materiale*, care după, structura chimică pot fi grupate în *materiale metalice* (metale şi aliaje feroase şi neferoase), *materiale anorganice* (roci, materiale pe bază de silicaţi, obţinute prin topirea rocilor, emailuri, materiale ceramice antiacide şi refractare, betoane, cimenturi) şi *materiale organice* (bituminoase, cauciuc natural şi sintetic, materiale plastice, adezivi, pelieulogene).

Industria de fabricare a acestor materiale este în plină dezvoltare. Ritmul de apariţie al noilor produşi este foarte rapid, astfel încât permanent apar noi posibilităţi de soluţionare a problemelor de construcţie, de coroziune şi refractaritate a aparaturii şi utilajelor industriale.

Alegerea materialului optim, *de construcţie este dificilă*, utilajul industrial fiind supus acţiunii distrugătoare a mediului chimic şi a agenţilor atmosferici, la presiuni şi temperaturi diferite, în condiţiile solicitărilor mecanice, dinamice şi statice. Este absolut necesar *să se ţină seama de comportarea la coroziune*. În anexele 3 – 5 sunt prezentate sistematizat, pe grupe de materiale, stabilitatea chimică în medii anorganice şi organice a unor materiale de construcţie folosite frecvent în industria românească. În anexe se fac şi unele recomandări cu privire la posibilităţile de aplicare, precizându-se limita de temperatură sau de concentraţie a substanţei chimice, agresive până la care poate rezista materialul.

4.2. Materiale metalice

4.2.1. Materiale metalice feroase

Din această grupă fac parte *fontele*, *oţelurile carbon*, *oţelurile mediu aliate şi oţelurile înalte aliate*, *anticorosive şi refractare*. Datorită accesibilităţii lor, a proprietăţilor mecanice bune şi

comportării electrochimice satisfăcătoare, aceste materiale sunt în general cel mai de* *folosite la confecţionarea pieselor de rezistenţă a aparaturii şi utilajului industrial*. Stabilitatea lor chimică este prezentată în anexa 3.

Fonta este un *aliaj feros* cu un conţinut mare de carbon, cuprins între 1, 7 şi 6, 67%. Mai conţine 0,3 – 3, 5% siliciu, 0,3 – 1, 5% mangan, fosfor până la 1 % şi sulf până la 0,15%. *Fontele sunt rezistente la coroziunea atmosferică, la acizii oxigenaţi concentraţi în care se acoperă cu o peliculă pasivantă, la alealii concentrate şi la metale topite*.

În soluţii alcaline şi acide diluate, fonta se corodează selectiv şi anume este atacat numai fierul, iar grafitul rămas se îmbibă cu produsele de coroziune şi devine poros.

Prin încălziri şi răciri repetate fonta suferă procesul de *creştere*. datorită oxidării intercristaline. În oleum fonta prezintă o distrugere specifică datorată oxidării siliciului şi grafitului.

Proprietăţile chimice şi mecanice ale fontei se îmbunătăţesc prin aliere. De exemplu fonta silicioasă (14 – 16% Şi) rezistă la fenomenul de „creştere" şi la acţiunea acizilor oxigenaţi, de orice concentraţie „la temperatura de fierbere. În figura 4.1 se prezintă influenţa conţinutului de siliciu asupra rezistenţei la coroziune a fontei.

Fonta inoxidabilă înalt aliată cu crom (12 – 35% Cr) este foarte rezistentă la acţiunea vaporilor de sulf, a compuşilor sulfului şi a agenţilor oxidanţi la temperaturi înalte, până la 1 200°C. în figura. 4.2 se prezintă influenţa conţinutului de crom asupra rezistenţei la oxidare a fontelor inoxidabile, la temperaturi înalte. Fonta cu crom rezistă bine la uzura mecanică.

Fonta înalt aliată cu nichel (20 – 30% Ni) este foarte rezistentă în soluţii alcaline la temperaturi înalte, în hidroxizi alcalini în stare

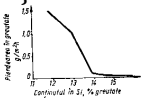


Fig. 4.1. Influenţa conţinutului de siliciu asupra vitezei de coroziune a fontei în soluţie HNOS 20% la 60°C.

de topitură şi în soluţii diluate de acizi. Ea suportă bine şocul

termic.

Fontele, deşi au calităţi mecanice inferioare oţelului, datorită costului scăzut sunt folosite pe scară largă la confecţionarea utilajelor pentru turnătorii sau pentru industria chimică. De exemplu, fonta inoxidabilă se foloseşte ca material rezistent la temperaturi înalte pentru focare, creuzete de topire, piese pentru tamburi de uscare, pompe centrifuge, coloane de rectificare.

Oţelurile carbon. În compoziţia lor în afară de *fier şi carbon* intră *elemente însoţitoare ca siliciu*, *mangan*, *sulf şi fosfor*. În condiţiile coroziunii cu depolarizare de hidrogen, creşterea conţinutului de carbon şi impurităţi prezintă efecte negative. Dacă siliciul intră în oţel în proporţie de peste 1%, rezistenţa la coroziune în agenţii neoxidanţi scade. Fosforul, în cantităţi peste 0,05% produce fra gilizarea la rece a oţelului. De aceea se impun limite maxime pentru impurităţi şi anume: 0,35-0,80%, mangan, 0,12-0,37%, siliciu „şi 0,08-0,10% sulf plus fosfor.

La folosirea oţelului în instalaţii trebuie să se ţină seama de comportarea lui la coroziune. Oţelurile carbon fără adaosuri speciale au o stabilitate redusă în apă, unde se acoperă cu un strat afinat de oxizi hidrataţi micşti care formează rugina (wFe0. «Fea03. *p* H_2O). Soluţiile neutre corodează oţelurile carbon. O excepţie constituie soluţiile oxidante, ca de exemplu soluţia de bicromat de potasiu (K_2Cr207) sau permanganat de potasiu (KMnG4) care chiar la diluţii foarte mari pasivează oţelul.

În medii alcaline la >H >9, 5, la temperatura obişnuită oţelul carbon se acoperă cu o peliculă protectoare de produşi insolubili. La concentraţii mari, peste 30% proprietăţile protectoare ale peliculei se înrăutăţesc. În medii puternic alcaline, în prezenţa unor solicitări statice, oţelul carbon suferă procesul de fisurare inter-sau transcristalină cunoscut sub numele de friabilitate alcalină. Acest tip de coroziune poate fi întâlnit la evaporatoare, schimbătoare de căldură cu abur şi în special la cazanele cu abur, care funcţionează în condiţii nefavorabile de temperatură şi de presiune înaltă.

Oţelurile carbon sunt atacate de soluţiile acizilor neoxigenaţi, ca de exemplu acidul clorhidric. În acizi oxidanţi el se acoperă cu un

strat protector de oxizi.

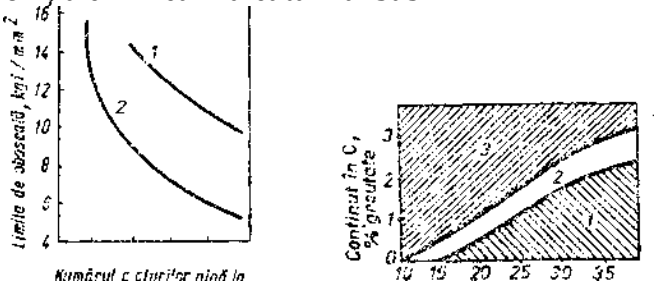
Hidrogenul poate provoca distrugerea; oţelului carbon prin fragilizare sau prin decarburare.

În multe cazuri folosirea oţelului carbon se dovedeşte foarte indicată, ca de exemplu pentru soluţii alcaline, la temperaturi şi presiuni obişnuite, pentru gaze uscate, metale topite sau acizi oxigenaţi concentraţi.

Oţelul carbon este un aliaj care poate fi prelucrat, uşor prin turnare, forjare şi laminare şi care poate fi sudat sau călit.

Oţelurile slab aliate conţin ca elemente de aliere *crom*, *nichel*, *mangan*, *molibden*, *wolfram*, *cobalt*, *titan*, *cupru şi aluminiu*, în cantităţi mici, care rareori depăşesc 1%. Stabilitatea lor chimică este asemănătoare oţelului carbon dar au proprietăţi mecanice superioare. Printre puţinele excepţii se numără cuprul, care chiar în cantitate foarte mică modifică sensibil comportarea la coroziune a oţelului. Astfel, oţelul aliat cu 0,3-0,5% Cu, 0,4 – 0,7% Gr şi 0,3 – 0,6% Ni este rezistent la coroziunea atmosferică şi la oboseala la coroziune.

În figura 4.3 este prezentată comparativ rezistenţa la oboseală datorită coroziunii, la oţelurile carbon şi la oţelul aliat cu cupru cu compoziţia chimică indicată mai sus.



Oţelurile inoxidabile şi antiacide fac parte din grupa oţelurilor *mediu şi înalt aliate*. Ele conţin, *crom*, *nichel*, *molibden*, *cupru*, *aluminiu*, *vanadiu şi wolfram*, *în diferite proporţii*. Dintre acestea fac parte *oţelurile cu crom* care se pasivează în contact cu oxigenul atmosferic sau cu mediile oxidante. Adaosurile mici de crom nu influenţează sensibil rezistenţa la coroziune a oţelului. Conţinutul minim de crom, necesar pentru formarea peliculei pasivante eficace

este de 12%, la un conţinut de carbon de 0,1-0,2% (fig. 4.4).

Conţinutul de crom din oţel, necesar asigurării rezistenţei la coroziune depinde de agresivitatea mediului. De exemplu oţelurile cu 13 – 14 % crom rezistă la acidul azotic de orice concentraţie, dar este atacat la fierbere. Oţelurile cu minimum 27 % crom rezistă în acidul azotic la fierbere.

Rezistenţa chimică a oţelurilor bogate în crom depinde de tratamentul termic aplicat. Dacă se aplică oţelurilor cu crom un tratament termic greşit, ca de exemplu răcirea relativ rapidă pornind de la temperaturi ridicate apare coroziunea inter cristalină. Ea este generată de separarea la limita dintre cristalite a unor carburi complexe (CrFe) 23C6 şi CrFe) 7C3. Un proces similar de distrugere a oţelurilor cu crom se produce şi în zonele de sudură.

Oţelurile cu crom nu rezistă în acizi neoxigenaţi şi acizi diluaţi, nici la agenţi reducători, ca de exemplu acidul sulfuros. Sunt stabile la acţiunea soluţiilor de azotaţi şi amoniac şi a mediilor organice cu excepţia celor cu proprietăţi reducătoare.

Oţelurile cu crom sunt folosite pe seară largă în construcţia utilajului chimic, deoarece îmbină caracterul inoxidabil cu o mare rezistenţă la uzură şi cu uşurinţa de prelucrare mecanică prin diferite metode.

Prin aliere cu crom şi nichel oţelul prezintă proprietăţi mecanice, tehnologice şi de rezistenţă chimică, superioare oţelurilor care conţin numai crom. Rezistenţa la coroziune a *oţelurilor crom-niehel* şi *oromniehel-molibden* cunoscute sub denumirea de oţeluri de tip 18 – 8 (ceea ce reprezintă 18% Or şi 8% Ni) este condiţionată de formarea peliculei pasivante.

Oţelurile cromnichel rezistă la agenţii oxidanţi, în atmosferă, la acizii oxigenaţi concentraţi, la acizii organici, la produsele petroliere. Nichelul conferă oţelului rezistenţă în hidroxizi alcalini, în cloruri topite şi chiar în soluţii diluate, aerate de acid sulfuric. Oţelurile cromnichel nu rezistă la acizii neoxigenaţi. Molibdenul se pasivează atât în medii oxidante cât şi în medii reducătoare, de aceea el conferă oţelului cromnichel o rezistenţă mărită la coroziunea în acizi oxigenaţi şi în soluţii care conţin ioni clor. Prin aliere cu molibden,

tendinţa de decarburare a oţelurilor cromnichel se micşorează. Adaosul de titan sau molibden înlătură total pericolul de corodare intercristalină.

Oţelurile inoxidabile de tip 18 – 8 se folosesc pentru confecţionarea utilajului industrial care urmează să fie sudat, a utilajelor chimice supuse la solicitări mecanice mari în condiţii de agresivitate chimică ridicată şi la confecţionarea utilajului prevăzut cu durată mare de funcţionare.

Oţelurile refractare sunt *oţelurile înalt aliate*, *care rezistă la acţiunea simultană a mediilor agresive* şi *a temperaturilor mari menţinându-şi proprietăţile mecanice superioare*. Stabilitatea chimică marea. oţelurilor se datorează elementelor de aliere, *crom*, *siliciu*, *aluminiu* care formează pelicule protectoare la suprafaţa metalului.

Oţelul refractar cu 28% Gr şi 3, 5 – 5, 5% Ni rezistă la temperaturi până la 900 – 1 100°C, în gaze oxidante sau aer.

Oţelurile crom-aluminiu sunt *rezistente la temperaturi înalte* chiar la concentraţii mici de aluminiu. De exemplu oţelul care conţine 23 – 25% Gr şi 3, 2 – 1, 7% Al rezistă la coroziunea în gaze oxidante şi aer până la 1 200°C.

Mărind conţinutul de aluminiu până la 5%, refractaritatea creste la 1 300°C.

Printre oţelurile refractare se mai numără oţelurile *crom-siliciu* şi oţelurile *crom-aluminiu-siliciu*.

Alegerea tipului de oţel refractar se face ţinând seama de compoziţia mediului gazos. Oţelurile cu cromnichel rezistă bine la medii oxidante, dar nu rezistă la mediile reducătoare. Prezenţa nichelului în oţelul refractar cromnichel determină corodarea intensă 111 contact cu compuşii sulfului. În aceste medii oţelurile crom-aluminiu. şi crom-aluminiu-siliciu prezintă însă o bună rezistenţă.

Oţelurile refractare se folosesc pentru construirea ţevilor de evacuare a gazelor fierbinţi, a coloanelor de distilare în industria chimică şi petrochimică, pentru confecţionarea creuzetelor şi oalelor de turnare, pentru construirea cuptoarelor tehnologice şi a cazanelor.

4.2.2. Materiale metalice neferoase

Cele mai utilizate metale neferoase pentru construcţia utilajului industrial sunt *aluminiul*, *cuprul*, *nichelul*, *zincul*, *magneziul*, *plumbul şi titanul*.

Aluminiul are o rezistenţă mare la coroziunea atmosferică şi în agenţii agresivi, datorită formării pe suprafaţa lui a unei pelicule protectoare de oxid A1203. Pasivareametalului are loc chiar la simplul contact cu oxigenul atmosferic. În soluţii puternic acide sau bazice stratul protector se dizolvă. În prezenţa ionilor halogenaţi apare coroziunea punctiformă. Aluminiul este rezistent la acid sulfuric de orice concentraţie, la orice temperatură, chiar şi la acid sulfuric oleum. Rezistă în aer uscat şi umed, în soluţii oxidante şi în gaze fierbinţi.

Folosirea aluminiului la construirea utilajului industrial este permisă numai pentru temperaturi de maximum 350°C, cu recomandarea de a se ţine seama de deformarea lentă la temperaturi înalte.

Aluminiul se aliază cu siliciu, magneziu, cupru, zinc, formând o gamă largă de aliaje uşoare cu proprietăţi caracteristice. *Siluminiul* aliajul aluminiului cu 4 – 13% siliciu are proprietăţi anticorozive bune, datorită tendinţei de pasivare prin formarea unei pelicule mixte de oxizi de aluminiu şi siliciu.

Aliajele aluminiu-euprn au proprietăţi anticorozive mai puţin satisfăcătoare. Ele sunt susceptibile de a se distruge prin coroziune intercristalină, datorită tendinţei de separare a compusului CuA13 la limita cristalitelor. *Duraluminiul* conţine 3, 8 – 5, 2% Cu, alături de Al, Mg, şi şi Fe.

Aliajele aluminiii-magnezhi, cu 3 – 5% Mg, sunt uşoare şi au rezistenţă bună la coroziune. Prin aliere cu titan şi mangan rezistenţa mecanică a aliajului creşte.

Nichelul şi aliajele sale sunt utilizate pe scară largă, datorită proprietăţilor mecanice superioare, combinate cu rezistenţa mare la coroziune şi la temperaturi înalte şi cu uşurinţa de prelucrare mecanică. Nichelul este stabil în atmosferă, la gaze de ardere, la haloigenuri la temperaturi înalte, la alcalii şi acizi cu excepţia celor

oxigenaţi. Nu rezistă la compuşii sulfuroşi.

Aliajele nichelului păstrează rezistenţa mare la acţiunea alealiilor de la nichel şi împrumută rezistenţa sporită faţă de anumite medii a elementului de aliere. Dintre aliajele nichelului se aplică pe scară largă aliajul nichel-cupru (Monel), nichel-crom (Inconel), nichelcupru-mangan (Constantan), nichel-cupru-zinc (Alpaca) şi cupru nichel-aluminiu (Cuniel).

Aliajele nichelului se utilizează la confecţionarea utilajelor care vin în contact cu metale topite şi alcalii fierbinţi sau în topitură.

Aliajul Monel este recomandat pentru confecţionarea utilajului chimic exploatat în condiţii de mare agresivitate chimică, la temperaturi înalte, sub acţiunea solicitărilor mecanice ridicate.

Cuprul şi aliajele sale se întrebuinţează ca materiale anticorozive pentru numeroase medii agresive. Nu se admite folosirea cuprului în instalaţiile care vin în contact cu hidrogenul, care determină coroziunea prin fragilizare. De asemenea cuprul nu rezistă la acţiunea agenţilor oxidanţi, a halogenurilor, sulfurilor şi topitorilor alcaline. La utilizarea cuprului pentru confecţionarea utilajului se recomandă ca temperatura pereţilor să nu depăşească 250°C.

Dintre aliajele cuprului, bronzurile sunt cel mai frecvent utilizate. Bronzurile clasice, aliajele cuprului cu maximum 13, 8% în prezintă o rezistenţă chimică superioară cuprului, mai ales în soluţii diluate de acizi.

Noţiunea de bronz a fost lărgită şi pentru aliajele cuprului cu aluminiu sau cu siliciu. Bronzurile de aluminiu conţin maximum 10% Al. Dintre acestea, bronzurile cu 5 % Al sunt cele mai răspândite pentru confecţionarea de utilaj chimic. Bezistenţa lor la coroziune este superioară cuprului şi staniului. Prin adăugarea unui conţinut mare de nichel şi de fier, rezistenţa bronzurilor de aluminiu la coroziunea în gaze creşte în domeniul temperaturilor înalte. Datorită proprietăţilor mecanice şi anticorozive superioare, bronzurile de aluminiu sunt folosite la construirea pieselor supuse în timpul funcţionării la sarcini mari şi viteze ridicate.

Bronzurile care conţin 3 – 4% Şi prezintă proprietăţi mecanice

şi tehnologice superioare. Pentru confecţionarea recipienţilor care lucrează sub presiune se recomandă folosirea bronzurilor cu 2, 7 – 3, 5 % Şi şi 1% Mn. Aceste bronzuri sunt recomandate şi în industria explozibililor, deoarece prin lovire nu produc scântei.

La montarea utilajelor nu se admite contactul între oţelul carbon şi bronz sau între diferite metale neferoase şi bronz, datorită diferenţei mari între potenţialele lor de electrod, care poate genera coroziunea electrochimică.

Alamele sunt *aliaje de cupru cu zinc*. La alamele simple se observă fenomenul de dizolvare selectivă a zincului, care poate fi preîntâmpinat prin aliere cu 0,02 % Al. Alamele sunt atacate de vaporii de amoniac şi de soluţiile bazice. Pentru mărirea rezistenţei la alcalii, alamele se aliază cu 12 – 14% Ni.

Plumbul *rezistă în numeroşi agenţi agresivi*, în special în soluţii de *acid sulfuric la concentraţii* sub 80 % şi în *soluţii de sulfaţi*, în care se acoperă cu o peliculă protectoare de sulfat de plumb. În oleum pelicula protectoare se dizolvă. Calităţile protectoare ale peliculei se înrăutăţesc cu creşterea temperaturii. Prin alierea plumbului cu 0,03 – 0,10% telur, rezistenţa la coroziune în acid sulfuric creşte în domeniul concentraţiilor mai mari de 80% şi a temperaturilor înalte. Plumbul rezistă la soluţii alcaline diluate şi la acizi oxidanţi.

Folosirea plumbului la confecţionarea aparatelor este limitată de temperatura joasă de topire, de rezistenţa mecanică nesatisfăcătoare şi de tendinţa de a se distruge sub acţiunea solicitărilor mecanice alternante (*oboseala la coroziune*). Prin alierea cu 10% stibiu proprietăţile mecanice ale plumbului se îmbunătăţesc, iar prin aliere cu argint, cupru şi telur se obţine un aliaj cu rezistenţă bună la oboseală.

Zincul foarte pur este un metal rezistent la coroziunea în atmosfera umedă, datorită acoperirii suprafeţei cu un strat protector de oxid, care însă poate fi atacat de gazele industriale poluante. Prin impurificarea cu diferite elemente ea fier sau cupru, rezistenţa lui la coroziune scade intens. Zincul este atacat de soluţii alcaline de orice concentraţie şi de acizi dar rezistă la medii neutre. Este utilizat pentru protecţia anticorosivă a utilajelor, în contact cu atmosfera

umedă sau cu produse petroliere.

4.3. Materiale anorganice

4.3.1. Materiale naturale (roci)

Componentele esenţiale ale rocilor sunt bioxidul de siliciu (silicea) în diferite forme amorfe şi cristaline şi silicaţii în amestec cu diferiţi oxizi metalici. Analiza chimică arată că în afară de siliciu şi oxigen, silicaţii naturali conţin în mod preponderent aluminiu, apoi magneziu, fier, calciu, sodiu, potasiu şi în cantităţi mai mici, titan, beriliu, bor şi alte elemente. Silicaţii sunt compuşi ionici, cu structuri complicate, deseori ciclice, macroionice liniare, bidimensionale sau tridimensionale.

Stabilitatea chimică a acestor materiale depinde de compoziţia chimică şi mineralogică. Rezistenţa rocilor în medii acide depinde de conţinutul în bioxid de siliciu, iar în medii bazice depinde de conţinutul în oxizi bazici. După conţinutul de bioxid de siliciu liber şi legat, rocile se clasifică în *roci ultra-acide* o75% Si02), *acide* (75 – 65% Si02), *neutre* (65 – 55% SIOZ), *bazice* (55 – 40% Şi () 2) şi *ultrabazice* (<40% SIO.).

Porozitatea şi prezenţa tensiunilor interne influenţează defavorabil stabilitatea materialului.

În construcţia şi protecţia utilajului din industria chimică şi a materialelor de construcţie se folosesc numeroase roci cu calităţi antiacide şi refractare: graniturі, andezite, beştaunite, tufuri şi azbest.

Graniturile au stabilitate mare în acizi, rezistenţă mecanică mare şi porozitate mică. Ele se utilizează în industria de sinteză a acidului clorhidric şi azotic şi de fabricare a iodului şi bromului. Aparatura confecţionată din granit nu poate fi utilizată la temperaturi peste 200°C din cauza pericolului de apariţie a fisurilor.

Andezitele şi beştaunitele au rezistenţă mare la acţiunea acizilor şi gazelor agresive, la temperaturi înalte până la 900°C. Din acest motiv se utilizează ca materiale de căptuşire pentru turnurile de spălare, uscare şi absorbţie, în industria acidului sulfuric, azotic şi clorhidric şi ca materiale de umplutură la obţinerea betonului şi cimentului antiacid.

Tufurile vulcanice sunt caracterizate prin stabilitate chimică, ridicată, rezistenţă la şocul termic, refractaritate şi coeficient de dilatare scăzut. Ele sunt folosite la căptuşirea cuptoarelor şi conductelor de gaze din instalaţiile de obţinere a acidului sulfuric, la căptuşirea vaselor de decantare şi turnurilor de absorbţie şi uscare din instalaţiile de sinteză a acizilor minerali.

Azbestul este o rocă fibroasă, caracterizată prin refractaritate foarte mare şi conductibilitate electrică şi termică mică. Este utilizat la confecţionarea garniturilor şi ţesăturilor pentru filtre şi ca material termoizolant şi electroizolant.

4.3.2. Materiale antiacide şi refractare obţinute prin topirea rocilor

Din această categorie fac parte piatra turnată, sticla şi emailul.

Piatra turnată obţinută prin topirea bazaltului şi diabazului este foarte stabilă în alcalii şi acizi de orice concentraţie, cu excepţia acidului fluorhidric. Datorită durităţii se prelucrează greu. Este folosită la căptuşirea utilajelor din industria de sinteză a acizilor minerali, a băilor de decapare şi a pardoselilor şi pereţilor încăperilor în care se manipulează medii agresive.

Sticla este un amestec solid, transparent de silicaţi topiţi în stare subrăcită obţinut prin topirea nisipului cu combinaţii ale metalelor alcaline şi alcalino-pământoase ca de exemplu carbonaţi, sulfaţi. Stabilitatea chimică şi termică a sticlelor depinde de compoziţia chimică. De exemplu sticla borosilicică are o rezistenţă mare la acizi şi baze şi suportă bine şocul termic datorită coeficientului mic de dilatare liniară.

Sticla se utilizează pentru confecţionarea recipienţilor în care se păstrează reactivi puri. Sticlele de tip borosilicic se folosesc în construirea conductelor pentru industria chimică şi farmaceutică şi pentru confecţionarea unor coloane de absorbţie şi a reactoarelor chimice care funcţionează în condiţii de temperaturi înalte şi agresivitate chimică ridicată. Este contraindicată utilizarea sticlei la confecţionarea utilajelor supuse la solicitări mecanice mari. Fibrele de sticlă sunt folosite ca ţesătură filtrantă, ca material termoizolant sau ca material de armare a materialelor plastice.

Emailul antiacid este o masă sticloasă obţinută prin topirea la temperatură înaltă de 1 200 – 1 300°O a rocilor naturale (nisip, argilă, feldspat) cu fondanţi (borax, fluorură), şi cu oxizi metalici (de cupru „nichel, cobalt, crom), care conferă culoarea şi aderenţa la metal. Emailul este rezistent la acizi minerali şi organici, la gaze fierbinţi, la solvenţi organici, la soluţii de săruri. Emailul nu rezistă la acţiunea: acidului fluorhidric şi la soluţii concentrate şi fierbinţi de alcalii.

4.3.3. Materialele ceramice

Materialele ceramice se obţin prin arderea la vitrifiere a rocilor silicaţice (argilă, feldspat, nisip) cu diferiţi fondanţi.

Produsele ceramice se clasifică în materiale *cu structură compactă* (ceramice antiacide şi porţelan) şi în materiale *cu structură poroasă* (ceramice refractare). În tabelul 4.1 sunt prezentate proprietăţile unor materiale ceramice în funcţie de compoziţia chimică.

Materialele ceramice antiacide sunt produse cu spărtura compactă solidă, vitrifiată, de culoare galbenă, cenuşie, brună sau roz albă, cu granulaţia mică în spărtură. Ele prezintă o sensibilitate mare la socul termic, care împiedică folosirea lor la construirea utilajului supus variaţiilor bruşte de temperatură. Aceste materiale se caracterizează prin rezistenţă mare la acizii organici şi minerali (indiferent, de concentraţie şi temperatură), cu excepţia acidului fluorhidric, la gaze fierbinţi şi la soluţii de săruri. Nu rezistă la hidroxizii alcalini la temperaturi înalte.

Produsele ceramice antiacide se folosesc sub formă de cărămizi „plăci şi piese pentru confecţionarea unor aparate din industria chimică, ca turnuri de spălare, de absorbţie şi uscare, pompe centrifuge şi cu piston, robinete, rezervoare, băi, mori cu bile.

Porţelanul este un material ceramic cu ciobul compact, vitrii iar, transparent în strat subţire, acoperit cu o glazură feldspatică. Porţelanul este rezistent la agenţii chimici, în special la acizi, cu excepţia acidului fluorhidric şi acidului fosforic concentrat şi cald. Nu rezistă la acţiunea hidroxizilor alcalini concentraţi, la temperatură înaltă.

TABELUL 4.1

Compoziţia chimică şi proprietăţile unor materiale ceramice

Materialul	*Compoziţia chimică*, %					*Rezistenţa la acizi*, %	*Rezistenţa la şoc termic*, *număr de cicluri*	
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO / (MgO)	K_2O „i-Na_2O			
Cărămizi antiacide	55 – 70	15 – 25	1 – 5	1 – 2, 5	0, 5 – 5	95, 5 – 98	2	8
Ceramică antiacidă pentru aparate	50 – 67 56 – 67	23 – 34 20 – 22	1 – 1, 4 0, 3	1 – 1, 4; (0,4 – 1, 5) 0, 4-0,5	2 – 6 4 – 4, 5	99 99, 6 99, 5	2 – 3 10	1
Porţelan								
Refractare silicioase (dinas)	90 – 97		0, 4			99, 9 *RA*	2 – 5	– 2
Refractare argiloase (samotă)	50 – 60	30 – 46				*RA*	4 – 20	35
Refractare semiacide silico-argiloase	65	<30				*RA*		
Refractare				(90 – 92)		*RB*		

magnezitice								

RA – rezistă la acizi; *RB* – rezistă la baze

Porţelanul este impermeabil faţă de lichide şi gaze. Porţelanul obţinut prin vitrifiere la 1 300 – 1 450°C prezintă o rezistenţă termică relativ ridicată şi rezistenţă la şocul termic.

Din porţelan se confecţionează creuzete, filtre, mori, pompe, armături şi conducte. Deoarece se poate şlefui, folosirea porţelanului este indicată pentru asamblarea elementelor aparatelor în cazul în care există contraindicaţii pentru utilizarea de garnituri sau chituri de etanşare.

Materialele ceramice refractare cu spărtura poroasă se caracterizează printr-o capacitate mare de absorbţie a gazelor şi lichidelor şi prin refractaritate înaltă.

După compoziţia chimică şi după refractaritate ele se pot împărţi în următoarele categorii:

— *Materiale refractare rezistente la temperaturi* până la 1 730°C din care fac parte materialele: silicioase (dinas) cu 90 – 97% Si02, silicoargiloase (semiacide) cu maximum 30% A1203, restul Si02, argiloase (şamota) cu 30 – 45% A1203, restul Si02;

— *Materiale înalt refractare*, rezistente la temperaturi peste

1 730CC din care fac parte materialele: aluminoase cu 45 – 60% AI_2Os, restul Si02, magnezitice cu 90 – 92% MgO, restul CaO şi Si02 şi crommagiH zitice cu 15 – 30% Cr203 şi 40 – 42 % MgO.

Materialele refractare silicioase şi argiloase rezistă la acţiunea acizilor, materialele magnezitice rezistă la acţiunea bazelor, iar materialele crom-magnezitice rezistă atât la acţiunea acizilor, cât şi a bazelor.

Materialele refractare se folosesc sub formă de cărămizi şi de piese profilate la căptuşirea şi confecţionarea utilajului care lucrează în medii agresive la temperaturi înalte şi la căptuşirea cuptoarelor.

4.3.4, Lianţi pe bază de silicaţi

Din această categorie fac parte cimenturile şi betoanele. Cimenturile se folosesc pentru asigurarea etanşeităţii aparatelor şi îmbinărilor.

Cimenturile antiacide se prepară la temperatura ambiantă prin

amestecarea umpluturii formate din roci măcinate, bogate în silice, cu acceleratorul de priză (fluorosilicatul de sodiu Na2SIF6); urmată «le tratarea amestecului cu soluţia apoasă de silicat ele sodiu. Întărirea pastei de ciment antiacid se explică prin descompunerea silicatului de sodiu şi precipitarea acidului ortosilicic Şi (OH) 4, urmată de deshidratare, conform ecuaţiei:

Şi (OH) 4 → Si02 + 2 HaO (4.1)

Rolul acceleratorului este de a mări viteza procesului de întărire a gelului de silice.

Cimenturile antiacide rezistă la acţiunea acizilor concentraţi cu excepţia acidului fluorhidric şi acidului fosforic, rezistă la solvenţi şi uleiuri, dar nu rezistă la alcalii.

c'imevtul Portland se prepară prin arderea la 1 400 – 1.500°C a unui amestec de argilă şi calcar. Prin amestecarea cimentului cu apa se obţine o pastă care după un timp se întăreşte. Întărirea se datorează unui proces complex de hidroliză şi hidratare a produsului de ardere.

3 – c. 170

Cimentul Portland nu rezistă la acizii minerali şi organici care îl atacă formând compuşi solubili. Rezistă bine la acţiunea bazelor de orice concentraţie.

Betonul se obţine prin amestecarea cimentului cu apa şi cu diferite umpluturi. Betonul obişnuit se corodează rapid sub acţiunea soluţiilor de acizi, baze şi săruri şi a gazelor industriale. Pentru înlăturarea acestor neajunsuri se foloseşte *betonul antiacid*, obţinut din ciment rezistent la acizi şi din umpluturi cu anumită compoziţie granulometrică şi cu proprietăţi antiacide. Betonul antiacid rezistăla acizii minerali, cu excepţia acidului fluorhidric.

Betonul refractar se foloseşte în condiţii de temperaturi înalteşi de şoc termic. Refractaritatea betonului depinde de natura umpluturii (de obicei şamota, argila refractară sau caolinul).

4.3.5. Materiale ceramo-metalice

Pentru protecţia şi confecţionarea utilajului industrial exploatat în medii puternic agresive şi la temperaturi înalte se folosesc *materiale ceramo-metalice*, numite şi *cermenturi*.

Acestea se obţin prin combinarea compuşilor neoxidici (boruri carburi, nitruri şi siliciuri) şi ai compuşilor oxidici cu un metal sau cu un aliaj cu rol de liant. Oxidul sau componenta neoxidică conferă materialului rezistenţă chimică superioară şi termorezistenţă. Liantul metalic conferă plasticitate şi îmbunătăţeşte proprietăţile mecanice ale materialului.

Compuşii neoxidici ai metalelor tranziţionale se caracterizează prin rezistenţă chimică superioară, prin refractaritate şi rezistenţă la şocul termic, prin proprietăţi mecanice superioare, care nu se modifică sensibil cu temperatura. În tabelul 4.2 sunt prezentate proprietăţile unor compuşi neoxidici. Se remarcă rezistenţa termică mare a carburilor. Cel mai refractar material cunoscut este format din patra părţi carbură de taliu şi o parte carbură de hafniu, cu punctul de topire de aproximativ 4.000°C.

Carbura de bor este cel mai dur material cunoscut până în prezent.

Prin examinarea formulelor compuşilor din tabelul 4.2 se observă că în general ele nu corespund valenţelor uzuale ale elementelor respective. Cu unele excepţii aceşti compuşi nu au o compoziţie stoechiometrică bine definită.

Compuşii neoxidici au o stabilitate chimică foarte mare în numeroase medii agresive… De exemplu siliciurile de molibden şi

TABELUL 4.2

Proprietăţile compuşilor neoxidici

Formula compusului	*Temperatura la care începe oxidarea, °C*	*Temperatura de topire, °C*	*Microduritatea, kg/mm²*	*Coeficient de dilatare termică, 10 – 6. ol-i*
Cr 3C.	1 100 – 1200	1 895	2 280	11, 77
TIC	1 100 – 1200	3 250	3.000	8, 31
ŞIC	1.500 – 1600	2 830	3 340	5 – 7

	Tal		3	1		
			780	787		
	HI		3	2		
G			890	700		
	B_4	800 – 1.000	2	5.0		4, 5
C			450	00		
	Cr	1 200 – 1	1	2		11, 1
ba		300	900	100		
	TI	1 100 –	2	3		8, 1
B".		1300	980	470		
	Zrb	1.000 – 1	3	2		6.8
i		100	040	250		
	W		2	3		
B			860	750		
	O	1.000 –	1.5	1		
şi a		1200	00	200		
	Ti	900 – 1 100	1	89		
Şi.			460	2		
	Mo	1 650-.1	2	1		8, 1
Şi.		700	030	200		
	WS	1.500 – 1	2	1		
i2".		600	160	070		
	TI		2	2		
N			950	450		
	ZI		2	1		
N			980	980		
	Nb		3	3		
N			090	236		
	Si3	1 300 – 1	1	3		2, 7
N4		400	900	377		

de wolfram au o rezistenţă de excepţie la acţiunea oxigenului, la temperaturi până la 2000°C. Carbura de titan nu e atacată de acizi nici la 600°C, iar carbura de vanadiu reacţionează cu clorul sau sulful numai prin încălzire la roşu. Carbura de crom rezistă la

acţiunea clorului până la 900 – 1.000°C şi a aerului până la 1 400°C. Coeficientul ei de dilatare liniară este apropiat de cel al oţelului. Cermenturile, de asemenea se caracterizează printr-o mare stabilitate chimică. Astfel cermentul format din 85% Cr3C2 şi 15% Ni rezistă la aer până la 1.000°C şi este foarte stabil în acizii minerali de orice concentraţie.

4.4. Materiale organice bituminoase

Din punct de vedere chimic *bitumurile sunt amestecuri complexe ale hidrocarburilor şi combinaţiilor lor cu sulf, azot şi oxigen*. Din punct de vedere al originii bitumurile se împart în *naturale sau provenite din petrol*. Bitumurile naturale se întâlnesc sub formă de zăcăminte sau sub formă de roci impregnate cu bitum. Bitumurile de petrol se obţin din reziduurile de la distilarea ţiţeiului.

Bitumurile se folosesc la obţinerea lacurilor, ca lianţi, la obţinerea materialelor bituminoase şi a betonului bituminat. Masele bituminoase conţin bitum şi o umplutură inertă ca azbest, ea olin, nisip, cuarţ, talc. Umplutura îmbunătăţeşte proprietăţile mecanice şi termice ale bitumului. Bitumul şi masele bituminoase rezistă ta, acţiunea acizilor minerali şi organici, la soluţii alcaline de concentraţii până la 20 %, la soluţii de cloruri şi sulfaţi şi la gazele sulfuroase. Ele sunt distruse de agenţii oxidanţi puternici şi de solvenţi. Materialele bituminoase se folosesc ca straturi de protecţie anticorosivă, a suprafeţelor exterioare a utilajelor exploatate în atmosferă acidă şi ca mase de fixare pentru cărămizi şi plăci ceramice.

Betonul bituminat se obţine din bitum amestecat cu nisip de şamotă, de compoziţie granulometrică determinată (83%). Prezintă o rezistenţă chimică şi mecanică bună şi aderă bine la metal.

4.5. Materiale organice macromoieculare

4.5.1. Consideraţii generale

Interesul crescând pe care îl prezintă *materialele plastice* pentru confecţionarea şi protecţia utilajului industrial se referă la îmbinarea calităţilor generale şi caracteristice ca *rezistenţă mecanică hună, greutate specifică redusă, stabilitate chimică bună sau excepţională, neinf ţamabilitate, uşurinţă de prelucrare, calităţi de*

izolare termică şi fonică, cu scăderea continuă a costului.

Odată cu apariţia materialelor plastice armate, o serie de dezavantaje pe care le prezentau materialele plastice au dispărut. Stabilitatea termică redusă şi tendinţa de îmbătrânire a polimerilor au fost ameliorate, iar în unele cazuri, rezistenţele mecanice nesatisfăcătoare au atins valori superioare prin armare.

Chimia macromoleculară oferă proiectanţilor de utilaj industrial materiale excepţionale, nu numai înlocuitoare ale materialelor tradiţionale, dar şi materiale complet noi, cu posibilităţi tehnice nelimitate.

Alegerea materialelor plastice trebuie să ţină seama de următorii indici estimativi esenţiali:

— Eficienţa tehnică, care depinde de proprietăţile polimerului, care trebuie să satisfacă tipul de construcţie în condiţiile de exploatare şi de posibilităţile de prelucrare;

— Factorul economic luat în ansamblu pe întreaga construcţie, care are în vedere costul materialului şi operaţiilor de formare şi asamblare a pieselor, costul care revine în funcţie de durata de exploatare şi reducerea l-ai prin tipizarea pieselor finite;

— Fluctuaţia costului materialelor şi produselor pe piaţa internaţionala.

Concurenţa materialelor plastice cu materialele tradiţionale se bazează pe performanţe superioare din punct de vedere mecanic, pe prelucrabilitate mai bună şi pe eficienţă economică. Semnificative în acest sens sunt prognozele de creştere a producţiei şi consumului de materiale plastice în comparaţie cu materialele tradiţionale (fig. 4.5).

Creaţia ştiinţifică şi tehnică românească a înregistrat în ultimii ani succese însemnate în direcţia diversificării sortului de materiale plastice şi cauciuc sintetic şi a soluţionării problemelor legate de înlocuirea materialelor tradiţionale folosite în construcţia utilajului industrial, cu înlocuitori sintetici de calitate.

În anexa 6 sunt prezentate principalele tipuri de polimeri utilizaţi în ţara noastră la confecţionarea utilajului industrial şi în alte domenii ale tehnicii.

210 gm3

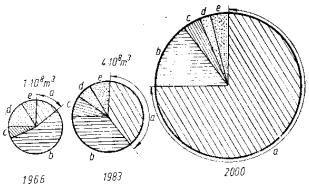


Fig. 4.5. Prognozde creştere a consumului total şi a ponderii unor materiale de construcţie în volum (medie globală) până în anul 2000: o-materiale plastice; fa-fier; c-alte materiale; *d*-cauciuc natural şi fibre naturale: e-cauciuc sintetic şi fibre sintetice.

Terminologia adoptată în ţara noastră în domeniul compuşilor macro moleculari este precizată în anexa 7.

4, 5.2. Obţinerea compuşilor macromoleculari

Noţiunea de *macromoleculă* poate fi definită ca o *moleculă de dimensiuni uriaşe* cu masa moleculară de ordinul I03 – 10 e, *alcătuită din atomi legaţi între ei prin legături covalente*.

Macromolecula este alcătuită din grupe identice de atomi, numite *unităţi structurale*, *verigi elementare sau meri*. îâotând cu A unitatea structurală şi cu *n*, numărul de unităţi structurale care se repetă, compusul macromolecular poate fi reprezentat schematic astfel:

—(a) M. Compuşii macromoleculari formaţi prin repetarea unui singur tip de unitate structurală se numesc *polimeri*, iar cei formaţi din două sau mai multe tipuri de unităţi structurale se numesc *copolimeri* sau *polimeri multicomponenţi*.

Pentru obţinerea compuşilor macromoleculari există două direcţii principale de sinteză: *polimerizarea şi policondensarea*. Substanţele capabile să participe la polimerizare şi policondensare, denumite *monomeri* trebuie să conţină grupe funcţionale reactive.

În tabelul 4.3 sunt prezentate câteva grupe funcţionale ale monomerilor, capabile să participe la reacţiile de formare ale compuşilor macro moleculari.

Polimerizarea reprezintă reacţia de *unire a mai multor molecule de monomer* care nu este *însoţită de eliminarea de produse secundare* şi care are loc fără modificarea compoziţiei elementare a unităţii structurale:

nA → (-A)".

Beacţia de polimerizare poate decurge prin *mecanism înlănţuit sau în trepte*.

Polimerizarea prin mecanism înlănţuit poate decurge *radicalic* sau *ionic*. Indiferent de natura centrului activ (radical sau carboion) polimerizarea înlănţuită are următoarele particularităţi:

— Polimerizarea prezintă *trei etape caracteristice de iniţiere, creştere şi întrerupere a lanţului de reacţie*;

— Moleculele de monomer participante la reacţiile elementare de creştere se unesc prin *legături covalente* formând macromolecule;

Grupe funcţionale reactive

TABELUL 4.3

Tip de reacţie	*Grupa reactivă*	*Exemple*
Polimerizarea prin mecanism înlănţuit	Dubla legătură olelinică Tripla legătură Dubla legătură conjugată	z = ch2, z = ch 1 R HCslH h" e = c-ch = ch2. R R: H, CH3, CI
Poliadiţie şi polimerizare prin deschidere de cicluri	Dubla legătură Heterociclii cu tensiune mare în ciclu	ch3 o H" C = C, HC 1 \ ch3 h co jy\ /CH_2, (H, e/ O! *J* NH
Policondensare	Grupa hidroxil Grupa carboxil Grupa amino	HO-R-OH HOOC – H – COOII HiN-R-NHI

— Reacţia este *sensibilă la acţiunea substanţelor inhibitoare şi a promotorilor*;

— Polimerii obţinuţi au *mase moleculare ridicate*, în general de ordinul I05-I07;

— Deoarece posibilitatea de adiţie a macroradicalilor în creştere la dubla legătură depinde de factori cinetici şi structurali, *reacţiile de polimerizare înlănţuită au caracter statistic*. În reacţie se formează un amestec de macromolecule cu aceeaşi compoziţie, dar cu lungimi diferite, deci un amestec de polimeri omologi. În consecinţă masa moleculară a polimerilor este o mărime medie statistică.

Polimerizarea radicalică este *iniţiată termic*, *fotochimic sau cu ajutorul iniţiatorilor*. Aceştia sunt substanţe capabile să se descompună cu *formare de radicali liberi reactivi*. Un exemplu de iniţiator este azoizobutironitrilul a cărui descompunere în radicali liberi este descrisă de ecuaţia (1.9 b) din paragraful (1.4.3).

Polimerizarea radicalică a unui monomer vinilic în prezenţă de niţiator decurge conform următoarei scheme:

Iniţierea:

I 2 1* (4.2)

Iniţiator Radical liber al iniţiatorului

! + H_2C = CH I – CH_2 – OH

E E (4 – 3)

Monomer vinilic Radical liber al monomerului

Propagarea lanţului de reacţii

I-H_2C-CH + H_2C = CH→I-H_2C-CH-H, C-CH

ÎI II (4.4)

E E E E

Terminarea lanţului de reacţie:

— Efect de perete

— Recombinarea radicalilor liberi

2-CH»-OH→-HaO-OH-OH-CHI!

— I II

E E E

Macroradical în Polimer inactiv creştere

Polimerizarea cationică este *catalizată de substanţe cu caracter electrofil*, *care acceptă cu uşurinţă electroni*, ca de exemplu acizi

protonici (HCL, H_2S04) şi acizi Lewis (AICIS, Snll4, TICIJ.

Polimerizarea cationică a unui monomer vinilic cu substituentul E respingător de electroni, în prezenţa catalitică a acidului clorhidric decurge după schema:

Iniţiere: HCI H ++ CI (4.6)

H ++ H_2C = CH → H_3C-CH

E E (4")

Propagarea lanţului de reacţii:

H_3C – CH + H_2C = CH→H_3C – CH-H_2C – CH

Terminarea lanţului de reacţii:

— H_2C-CH + C1→ HCL + – CH = CH

R

Macrocation in creştere

R

Macrocation in creştere *Solvent*

[redacted]

Polimerizarea ionică stereospecifică decurge prin *mecanism ionic* ioordinativ, în prezenţa unor catalizatori complecşi denumiţi *catalizatori stereospecifici*. Aceştia orientează atacul la dubla legătură a nonomerului, astfel încât se formează polimeri cu structură stereoeigulată.

Poliadiţia, polimerizarea în trepte prin migrarea unui atom de lidrogen decurge prin *adiţia treptată a monomerului*. Prin *poliadiţie* se formează *polimeri cu mase moleculare mici* de ordinul I04.

Poliadiţia formaldehidei eH_2O, în prezenţa catalitică a urmelor le apă decurge după următoarea schemă:

Reacţia de activare:

CH_2O + H_2O → HO – CH_2 – OH (4.13)

Produs instabil

Reacţii elementare de adiţie în trepte:

HO-CH_2 – 0H + CH_2O → H0-CH_2-O-CH_2 – 0H (4.14)

ho-ch2-o-ch2-oh + ch26 → ho-ch2-o

— CH_2-O-CH_2 – 0H (4.15)

Policondensarea este reacţia de *unire a moleculelor de monomer* care este *însoţită de eliminarea produselor cu masa moleculară mică* şi le *modificarea compoziţiei unităţii structurale*.

Monomerii cu două grupe funcţionale în moleculă conduc prin policondensare la *compuşi macromoleculari liniari*. Monomerii cu trei grupe funcţionale în moleculă conduc la compuşi macromoleculari tridimensionali.

Policondensarea prezintă următoarele particularităţi:

— *Policondensarea decurge în trepte*, prin reacţii elementare reversibile de condensare;

— *Produşii fiecărei trepte sunt stabili*, pot fi izolaţi şi continuă să aibă funcţionalitatea monomerului iniţial;

— Reacţiile de policondensare sunt *catalizate de baze şi de acizi anorganici*, de *metale* şi de *compuşi organometalici*;

— Prin policondensare se formează *compuşi macromoleculari cu mase moleculare de ordinul* I03-I04 *şi cu polidispersie îngustă*.

Reacţia de obţinere a unui poliester liniar prin policondensare decurge după următoarea schemă:

HO-Ri-OH (HOOC-R2-CQOH HO-Ej-o

— OG – R2-cooh + z ho-e1-o-oc-e2-cooh + ho-e1-oh

H0-E1-O-0C-E2-C0-O-E1 – 0H + H_2O (4.16)

Terminarea reacţiei decurge prin consumarea unui reactant sau prin atingerea echilibrului chimic.

4.5.3. Caracteristici structurale ale compuşilor macromoleculari

Gradul de polimerizare al unui compus macromolecular este determinat de *numărul de unităţi structurale care intră în* [*compoziţia macromoleculei*. Între gradul mediu de polimerizare P şi masa moleculară medie *M* a polimerului există relaţia:

p = a.

În care în este masa moleculară a unităţii structurale.

Fiind mărimi medii statistice, caracterizarea polimerului numai prin masa moleculară sau prin gradul de polimerizare nu este suficientă. De aceea este necesar să se cunoască gradul de polidispersie a acestor mărimi, exprimat prin curba de distribuţie a polimerului în fracţiuni *Nt* de masă moleculară Mi s-au cu'grad de polimerizare *Pi* (fig4.6).

Microstructura determină în mare măsură proprietăţile

polimerului.

În funcţie de aşezarea unităţilor structurale în catenă, copolinerii se clasifică în:

— *Copolimeri statistici cu succesiunea întâmplătoare a imitaţilor structurale* în catena principală;

— *Copolimeri alternanţi regulat*, în care unităţile structurale de ip diferit A şi B alternează în catena principală:

— A – B – A – B-A (4.18)

— *Copolimeri secvenţionali sau bloc copolimeri* în care blocurile le unităţi structurale de tip diferit, alternează în catena principală:

— A – A – A – B-B – (4.19)

— *Copolimeri grefaţi*, formaţi din catene principale alcătuite din mităţi structurale de acelaşi tip, pe care se grefează catene formate lin unităţi structurale de tip diferit:

— A – A – A – A – A – A (4.20)

I

B

I

B

I

Stereoregularilatea «alenelor este *determinată de regularitatea succesiunii spaţiale a substituenţilor de* la atomii de carbon asimetrici lin catenă.

Configuraţiile sindiotactice corespund dispunerii substituenţilor de la atomii de carbon asimetrici, în mod regulat de o parte şi de alta a catenei principale. Schematic o asemenea configuraţie este reprezentată în figura 4.7, *a*. În cazul polimerilor care conţin duble legături, printr-o asemenea dispunere a substituenţilor se realizează configuraţii *trans*.

Configuraţiile izotactice corespund dispunerii substituenţilor de la atomii de carbon asimetrici de aceeaşi parte a planului catenei principale. Schematic o asemenea configuraţie este reprezentată în figura 4.7, *b*. În cazul polimerilor care conţin duble legături printr-o asemenea succesiune a substituenţilor se realizează configuraţia *cis*.

Există de asemenea posibilitatea dispunerii spaţiale

întâmplătoare a substituenţilor din catena principală care caracterizează polimerii nestereospecifici (*atactici*).

Forma moleculelor liniare. După forma geometrică, polimerii se împart în *liniari*, *ramificaţi şi spaţiali*, *cu reţele bidimensionale şi tridimensionale*.

Forma macro moleculelor liniare este explicată de stereochimia modernă. Aceasta consideră că rotaţia unităţilor structurale în jurul legăturilor dintre atomi nu este perfect liberă. În timpul rotaţiei, substituenţii din catenă ajung la un moment dat unul în dreptul celuilalt. Forţele de respingere dintre substituenţi creează o barieră de energie care trebuie învinsă. Din acest motiv în cursul mişcării frânate de rotaţie a unităţilor structurale, inclusiv a substituenţilor în jurul legăturilor C – C, macromoleculele trec, printr-o infinitate de conformaţii posibile între două poziţii extreme eclipsată (substituenţii apar în poziţie suprapusă) şi intercalată (substituenţii apar intercalaţi). Infinitatea de conformaţii posibile ale macromoleculelor corespunde izomerilor de rotaţie.

Forma macromoleculei liniare este media statistică a formei izomerilor de rotaţie. Datorită mişcării de rotaţie frânată, macromolecula poate lua orice formă, de la cea de *fir perfect întins*, până la *forma de ghem perfect răsucit*. Deşi fiecare conformaţie se realizează cu probabilitate egală, conformaţiile răsucite depăşesc numeric conformaţiile de fir întins, astfel că *în condiţii de existenţă obişnuite macromolecula are forma de ghem răsucit*.

Posibilitatea macromoleculei liniare de a-şi modifica forma sub acţiunea factorilor interni şi externi condiţionează *flexibilitatea şatenelor*.

Flexibilitatea creşte cu lungimea catenelor şi depinde de prezenţa substituenţilor. Ea scade cu creşterea numărului de substituenţi şi a volumului lor molecular. De asemenea cu cât distanţa dintre substituenţi este mai mică cu atât flexibilitatea catenelor scade. Prezenţa forţelor intermoleculare micşorează flexibilitatea catenelor.

Energia de coeziune reprezintă *totalitatea forţelor intermoleculare de tip* V a n de r W a a 1 s *şi a legăturilor de hidrogen*,

care acţionează de-a lungul catenelor. Mărimea energiei de coeziune condiţionează proprietăţile polimerilor. De exemplu, dacă forţele intermoleculare sunt mici, ca în polietilenă, energia de coeziune este mică şi

polimerul este flexibil, deci uşor de de

— Oc format sub acţiunea unei forţe. Dacă

Între catene se stabilesc legături de

CH_2 hidrogen ca de exemplu în poliamide

H / (fig. 4.8) atunci energia de coeziune a

2\ polimerului este mare, flexibilitatea lui

CH_2 scade şi concomitent creşte rezistenţa

mecanică, stabilitatea termică şi ten-H_2C dinţa de cristalizare.

co Fiind *proprietate aditivă*, *energia de*

coeziune a polimerilor creşte cu gradul de polimerizare.

ch2 Cristalinitatea polimerilor a fost de

monstrată prin spectrele de difracţie ale razelor *X*. Polimerii pot fi *amorfi* ei". O e, sau *parţial cristalini*. *Polimerii amorfi*

Fig. 4.8. Formarea legăturilor de *r*. – ... *J*

hidrogen la poliamide. cu *structura jibnlara* (pachete de macromolecule întinse dispuse neregulat) sau *globulară* (macromolecule răsucite ghem, dispuse neregulat) se caracterizează printr-o aşezare neuniformă a macromoleculelor şi prin compactitatea redusă.

Polimerii parţial cristalini se caracterizează prin coexistenţa unor *microdomenii amorfe cumicrodomenii cristaline* (cristalite). Cristalitele sunt constituite din macromolecule sau segmente de maeromolecule orientate oi donat, în spaţiul tridimensional şi cu grad avansat de compactitate.

Gradul de cristalinitate la polimeri variază în limite foarte largi, atingând 90% la polimerii stereoregulaţi.

4.5.4. Proprietăţi termice

După comportarea la încălzire polimerii se împart în: *termoplaşti*, *termoreactivi şi termorigizi*. *Polimerii termoplaşti* prin încălzire se înmoaie reversibil, fără a suferi transformări chimice. Din această categorie fac parte polimerii liniari şi ramificaţi.

Polimerii termoreactivi prin încălzire se înmoaie temporar, apoi încă la cald se solidifică reversibil trecând în *polimeri termorigizi*. Procesul de întărire este însoţit de modificările chimice ale grupelor funcţionale, care determină trecerea polimerului de la structura liniară la structura tridimensională. Polimerii termorigizi nu se înmoaie sub acţiunea căldurii.

Pentru utilizarea polimerilor la confecţionarea utilajului industrial este necesar să se cunoască rezistenţa lor termică.

Stabilitatea termică reprezintă *temperatura maximă pe care o poate suporta un polimer fără să-şi modifice stabilitatea dimensională*. În tabelul 4.4 se prezintă temperaturile limită de utilizare a unor polimeri curent folosiţi în industrie.

Stabilitatea termică a polimerilor depinde de energia de legătură a atomilor din catena principală şi din substituenţi. De exemplu energia mică de legătură C-CI (78, 5 kcal/mol) explică stabilitatea termică redusă a policlorurii de vinii. Energia mare a legăturilor C-F (105, 4 kcal/mol) contribuie la explicarea rezistenţei termice remarcabile a polimerilor fluoruraţi.

Cristalinitatea polimerilor favorizează valorile mari ale *rezistenţei termice*. La polietilena de densitate mică, gradul de cristalinitate mediu (50%) poate fi corelat cu stabilitatea termică mai redusă de 80°C. La polietilena de densitate mare, la care cristalinitatea atinge 95%, rezistenţa termică este de 122°C.

Stereoregularitatea catenelor măreşte considerabil rezistenţa termică a polimerilor. Polistirenul atactic rezistă la temperaturi de maximum 80°C, în timp ce polistirenul stereoregulat rezistă până la 240°C. *Termorezistenţa mai depinde de tipul de umplutură încorporată în polimer*. De exemplu răşina fenolformaldehidică fără umplutură rezistă la 120°C, în timp ce aceeaşi răşină cu umplutură de fibre de sticlă rezistă la 288°C. Materialele de umplutură sunt substanţe chimice anorganice sau organice introduse în polimeri în scopul de a îmbunătăţi proprietăţile lor generale, de a le conferi anumite caracteristici şi pentru a reduce costul. Ele se clasifică în materiale de umplutură propriu-zise şi în materiale de armare.

Cu excepţia răşinilor siliconice şi a polimerilor fluoruraţi care

rezistă până la 300 – 350°C majoritatea polimerilor uzuali au stabilitatea termică relativ redusă, dezavantaj care limitează posibilităţile lor de aplicare ca materiale de construcţie. Polimerii „refractari" care rezistă la temperaturi de peste 400°C, ca de exemplu polibenztiazolii şi polimerii sintetici anorganici se obţin în prezent, la costuri extrem de ridicate care limitează folosirea lor numai în aplicaţii foarte specializate, în care pe lângă refractaritate se impun şi proprietăţi deosebite.

Cercetătorii din domeniul polimerilor au pus la punct unele metode simple, prin care termorezistenţa polimerilor creşte. Cele mai răspândite metode se bazează pe folosirea de umpluturi anorganice şi pe armarea polimerilor cu fibre sau ţesături de sticlă şi cu fibre carbon. De asemenea *tratamentul termic* al polimerilorăm *bunătăţeşte termo* – TABELUL 4.4

Temperaturi limita de utilizare, conductibilitatea termică şi inflamabilitatea polimerilor

Denumire	*Temperatura limită de utilizare,* °C	*Conductibilitatea termică.* IO-4 cal/s cm-grd	*Inflamabilitate*
1	2	3	4
Copolimer acrilonitril-stiren	9 G	3 – 6	Redusă
Copolimer acrilonitrilbutadienă-stiren	110	6 – 8, 6	Redusă, autostingere
Poliacetali	85 – 100	5, 5	Redusă
Poliamidă lip: 6 6, 6	120 22G	5.85 5.85	Autostingere
Polibenzotiazoli	500		Redusă
Policar bonaţi	120 – 110	4 – 6	Autostingere

Policlorură de vinii: — Neplastifiată — Plastiliată	65 80	3 – 6 4 – 5	Nu arde
Policlorură de vinii clonirată	100	3, 3	Nu arde
Policster: – saturat – nesaturat (compound de formare)	121 150 – 230	4 15 – 25	Ardere înceată
Polieler carbonat	143	3	Autostingere
Polietilenă de densitate: — Mică — Medie — Înaltă	80 122	I ! 8 8 – 10; 11 – 12, 4	Ardere foar lentă.
Polimeri anorganici	400 – 700	I i	Nu ard
Polimeri lluorurali: — Politrifinorcloretuena — Politetrafluoretilena	200 i 260 – 400	I 4, 5 – 7 6	Nu arde
Polimeri macrociclici cu azot	540 – 600	I	Redusă
Polimetacrilat de metil	! 90 208	4 – 6	Ardere înceată

1	2	3	4
Polipropilenă	121 – 160	2, 8	Ardere înceată
Polistiren: – atactic — Strecoregulat	60 – 80 240	2, 4 – 3, 3	Redusă
Poliuretani	90 –	5	Ardere înceată

	120		
Răşini epoxidice	120 – 288	4 – 5	Ardere înceată
Răşini fenollormaldehidice: — Fără umplutură — Umplutură rumeguş de lemn — Umplutură fibre de sticlă	120 117 – 182 177 – 288	4 3 – 6 4 – 7	Redusă
Răşini melaminoformaklehidice: — Fără umplutură — Umplutură de celuloză — Umplutură azbest — Umplutură fibre de sticlă	100 130 150 – 270	6, 5 – 8, 5 13 – 17 11, 5	Autostingere i
Răşini siliconice (polisiloxani)	280	3, 5 *i*	1 Se autosting

rezistenţa lor. De exemplu prin încălzirea poliacrilonitrilului la 300°C, polimerul suferă reacţia de ciclizare trecând într-o structură naftiridinică termostabilă:

112 H_2.

CIL – CII – CIU (ÎI – V x Y1

I L» 0 – 2

l I

CN CN

Poli acrii onitri l Poliacrilonilril pirotizat

Conduclibilitalca termica a polimerilor este în general mică. În cazul compuşilor macromoleculari cu structura celulară ea atinge valori foarte mici, comparabile sau superioare materialelor clasice de izolaţie termică (tabelul 4.5). Polimerii cu structură celulară se

numesc polimeri celulari, expandaţi, poroşi, spongioşi sau spume polimere.

Structura celulară conferă materialului plastic şi alte proprietăţi caracteristice ca izolare fonică şi greutate specifică foarte redusă.

Inâlamabilitatea. *Comportarea la ardere a polimerilor depinde de structura lor chimică* şi de *natura produselor de descompunere termică*.

Halogenii în special clorul, prezent în produsele descompuse inhibă reacţia radicalică de ardere consumând radicalii liberi formaţi. De aceea policlorura de vinii nu arde. Polimerii care prin descompunere formează gaze care nu întreţin arderea se autosting. Un exemplu tipic constituie policarbonaţii, care la temperatură înaltă se descompun cu degajare de CO_2.

Bezistenţa la ardere a polimerilor poate fi mărită prin mai multe procedee:

— Modificarea compoziţiei chimice prin copolimerizare, grefare sau halogenarea macromoleculelor. De exemplu, polietilena clorurată şi policlorura de vinii clorurată are o rezistenţă remarcabilă la aprindere;

— Introducerea în polimer a unui agent ignifug, ca de exemplu esteri fosforici, compuşi cloruraţi, trioxid de arsen, trioxid de stibiu. Agenţii ignifugi acţionează fie formând o crustă izolatoare prin topirea pe suprafaţa polimerului, fie formând gaze necombustibile prin descompunerea termică, care împiedică accesul aerului la polimer;

TABELUL 4.5

Conductibilitatea termică a materialelor izolatoare termice

Denumire	*Densitate*, kg/m^3	*Conductibilitate termică*, kcal/în.h. grad
Spume poliuretanice	12 – 300	0,014-0,035
Spume fenolice	5 – 160	0,025-0,035

Spume epoxidice	28 – 370	0,014-0,017
Spume siiiconice	224 – 500	0,004
Polistiren celular	16 – 160	0,026-0,035
Polietilenă celulară	30 – 42	0,043-0,05
Beton spongios	500 – 600	0,12 – 0,14
Azbest	800	0,188
Vată minerală	200 – 400	0,037-0,053
Ţesătură de sticlă	37	0,0285-0,032

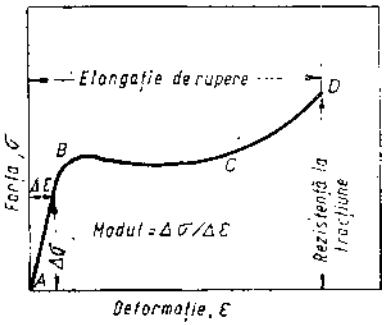
— Acoperirea cu o peliculă necombustibilă sau cu putere reflectantă, aşa-zisele emailuri „antiincendra", care sub acţiunea unei flăcări se descompun, producând gaze şi spume care împiedică arderea.

4.5.5. Particularităţile stărilor fizice ale polimerilor

Compuşii macromoleculari liniari în funcţie de temperatură, de durata şi viteza de aplicare a unei forţe exterioare se prezintă întruna din stările fizice: *sticloasă* (*vitroasă*), *înalt elastică* şi de *curgere vâscoasă* (*fluidă*). Polimerii tridimensionali nu există decât în starea sticloasă.

Comportarea polimerilor liniari sub acţiunea forţelor exterioare continue. Un corp solid ideal, sub acţiunea unei forţe exterioare's uf eră o *deformaţie reversibilă*, proporţională cu forţa, descrisă de *legea lui* H o o k:

a = s *E*, (4.22)



unde s-a notat cu *g* forţa aplicată, cu s – deformaţia şi cu *E* – modulul lui Y o u n g. Deformaţia reversibilă elastică este datorată modificării reversibile a distanţelor dintre atomi. Deformaţia dispare când acţiunea forţei încetează. Dacă forţa exterioară depăşeşte o anumită limită, corpul respectiv se rupe prin învingerea forţelor intermoleculare şi desfacerea legăturilor covalente dintre atomi.

Comportarea polimerilor sub acţiunea forţelor exterioare se abate de la: legea lui H o o k.

Diagrama din figura 4.9 descrie dependenţa deformaţiei de forţa aplicată. În cazul u, nu-i polimer liniar, omori se observă prezenţa celor trei stadii ale procesului de deformare care caracterizează stările fizice ale poli*nr*... *r*... r meruhii. În primul stadiu la care corespunde stă Tea sticloasă tracţiune.

(porţiunea *AB*), polimerul suferă *deformaţii mici reversibile* (*elastice*) proporţionale cu forţa aplicată. Deformările elastice se produc prin deplasarea reversibilă din poziţia de echilibru a atomilor din unităţile structurale, sub acţiunea forţei aplicate.

La o anumită valoare a forţei exterioare deformarea reversibilă a polimerului creşte considerabil, tinzând spre o valoare constantă (palierul *BG*). Aceste *deformaţii*, *numite înalt elastice* sunt caracteristice compuşilor macromoleculari existenţi în stare înalt elastică.

Aplicând polimerului o forţă exterioară mai mare, polimerul suferă deformaţii mari ireversibile numite *deformaţii plastice* (porţiunea *CD*) şi la un anumit efort proba de polimer se rupe. Alungirea la rupere şi rezistenţa, la tracţiune sunt indici de

rezistenţă mecanică esenţiali pentru alegerea polimerilor utilizaţi în construcţia utilajului chimic. Deformaţiile plastice sunt caracteristice polimeiului aflat în stare de curgere vâscoasă.

Deformaţiile înalt elastice sunt fenomene de curgere a segmentelor de catenă, care alunecă unele faţă de altele, determinate de acţiunea forţelor exterioare.

Se ştie că datorită flexibilităţii catenelor are loc modificarea continuă a conformaţiei şi anume sub acţiunea forţelor exterioare începe desrăsucirea macromoleculelor ghem. Când acţiunea forţei încetează începe procesul de răsucire reversibilă a macromoleculelor şi segmentelor de catenă, adică procesul de revenire la distribuţia cea mai probabilă a conformaţiilor. Viteza de deformare şi de revenire depinde de temperatură şi de structura chimică.

Eiastomerii suferă deformaţii înalt elastice la temperatura camerei şi *revin rapid* după ce acţiunea forţei încetează. Proprietăţile elastice ale elastomerilor se datorează flexibilităţii mari a macromoleculelor şi structurii chimice speciale a unităţilor structurale: duble legături conjugate la cauciucul natural şi sintetic şi legături siloxanice la siliconii liniari.

Prezenţa dublelor legături în polimerii liniari fixează poziţia în spaţiu a legăturilor de valenţă dintre atomi, astfel ca revenirea macromoleculei întinse la conformaţia cea mai probabilă de ghem să aibă loc rapid, fără deformaţii remanente.

La siliconii liniari de tipul dimetilsiloxanilor revenirea rapidă a macromoleculelor la conformaţia iniţială răsucită, atunci când acţiunea forţei încetează, se datorează legăturii siloxanice. Se menţionează tendinţa unghiului de valenţă a oxigenului siloxanic şi-O-şi de a-şi menţine valoarea constantă de aproximativ 130°C, precum şi volumul atomic al Şi, mare în comparaţie cu cel al oxigenului, care permite rotaţia liberă a substituenţilor în jurul legăturii siloxaniee, fără deformarea unghiurilor de valenţă.

Proprietăţile elastice ale elastomerilor sunt determinate de *structura chimică* şi *depind de factorii care influenţează flexibilitatea* macromoleculelor.

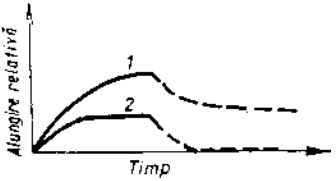
Absenţa din catena macromoleculară liniară a unor grupe funcţionale capabile să fixeze direcţia legăturilor de valenţă face ca deformaţia înalt elastică să fie însoţită de o revenire lentă. În aceste condiţii atât viteza de deformare, cât şi cea de revenire depind mult de temperatură. Din această categorie fac parte *termoplastele*. Perioada de timp în care polimerii revin complet la forma iniţială se numeşte *perioadă de relaxare*.

Deformaţiile plastice ale polimerilor liniari se datorează unor fenomene de curgere vâscoasă la care participă macromoleculele ghem, parţial dezrăsucite şi deplasate relativ una faţă de alta. Tendinţei de dezrăsucire i se opune tendinţa de răsucire datorită mişcării termice. După ce forţa exterioară încetează, deformaţi» determinată de deplasarea macromoleculelor care nu şi-au modificat sensibil gradul mediu de răsucire devine permanentă, deoarece lipsesc forţele care tind la restabilirea stării iniţiale a moleculelor deplasate.

La temperatura obişnuită, datorită valorii mari a energiei de coeziune, fenomenele de curgere se produc cu viteză neglijabilă. La temperatură ridicată mişcarea termică a macromoleculelor se intensifică şi viteza proceselor de curgere creşte rapid.

Deformaţiile elastice şi plastice depind de timpul, *mărimea şi durata de acţiune a forţei aplicate*.

Curbele din figura 4.10 descriu deformaţia polimerilor sub acţiunea unei forţe constante în funcţie de timp. Porţiunile punctate din curbă descriu modificările suferite de polimer, după ce acţiunea forţei încetează.



Polimerii tridimensionali sub acţiunea forţelor exterioare prezintă numai *deformaţii elastice*. Datorită absenţei fenomenelor de curgere vâscoasă, după ce acţiunea forţei încetează, polimerul îşi va restabili forma complet, deformaţia anulându-se treptat.

La polimerii liniaii, dacă a apăpjg 4J0. Diagrama de deformaţie a rut curgerea vâscoasă sub acţiunea polimerilor sub acţiunea unei forţe forţei aplicate, atunci după încetaexterioare constante în funcţie de timp:

xea ei polimerul va reveni la forma 7 – polimer liniar. 2 – polimer tridiiniţială doar parţial. mensionai.

Fenomenul de histerezis. Să considerăm un polimer liniar căruia i se aplică o forţă care creşte treptat, apoi scade cu aceeaşi viteză. Proba se va deforma, apoi va tinde să-şi restabilească forma iniţială. Deformaţia maximă a probei se notează cu s2. La o dezvoltare concomitentă a deformaţiei şi forţei, deformaţiile care apar la creşterea forţei aplicate sunt mai mici decât cele apărute la micşorarea forţei. Această dependenţă este descrisă de *curba de histerezis*, prezentată în figura 4.11. După înlăturarea forţei, în polimer rămâne o deformaţie remanentă Şi care se micşorează în timp.

— Fenomenul de histerezis este însoţit de variaţia energiei mecanice care se transformă în căldură absorbită de polimer. Dacă polimerul prin încălzire atinge valoarea temperaturii de curgere, deci de trecere în starea fluidă, atunci deformaţia remanentă ia un caracter permanent.

Dacă în ciclul forţei aplicate, în polimer nu se dezvoltă fenomenul de curgere vâscoasă, deformaţia remanentă va dispărea treptat, în întregime.

Influenţa temperaturii asupra comportării polimerilor la acţiunea forţelor exterioare. Curba termomecanică din figura 4.12 descrie variaţia în funcţie de temperatură a deformaţiei unui polimer liniar supus acţiunii unei forţe exterioare.

Diagrama este împărţită în trei intervale care corespund stărilor fizice ale polimerului. Trecerea de la o stare fizică la alta se face într-un interval de temperatură în care are loc modificarea lentă a proprietăţilor. Lărgimea intervalului de temperatură variază de la 1 – 2°C pentru polimerii cu cristalinitate înaltă, la 10 – 20°C pentru polimerii amorfi.

Temperatura de vitrifiere, *Tv*, reprezintă intervalul de

temperatură în care polimerul trece de la starea sticloasă la starea înalt elastică. *Temperatura de curgere*, *Te*, reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul trece de la starea înalt elastică la starea de curgere vâscoasă.

Prin încălzire sau răcire acelaşi polimer poate trece dintr-o stare fizică în alta. De exemplu elastomerii la temperatura ambiantă se găsesc în stare înalt elastică, dar prin răcire trec în stare sticloasă, iar prin încălzire trec în stare de curgere vâscoasă.

Zona deformaţiilor elastice corespunde domeniului de utilizare.al polimerilor termoplastici şi termorigizi. Zona deformaţiilor elastice corespunde domeniului de utilizare al elastomerilor. Zona deformaţiilor plastice reprezintă domeniul principal de prelucrare a polimerilor.

Temperaturile *Tv* şi *Te* sunt mărimi caracteristice pentru fiecare polimer liniar. Pentru caracterizarea polimerilor se mai utilizează următoarele mărimi cu însemnătate deosebită pentru practică:

— *Temperatura de fragilimre*, *Tf*, reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul devine casant şi nu mai preia solicitările mecanice;

— *Temperatura de înmuiere*, *T"* reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul începe să se înmoaie, deci prezintă pe lângă deformaţiile înalt elastice şi deformaţii plastice. La temperaturi superioare lui *T* („deformaţiile plastice încep să devină preponderente şi la atingerea temperaturii *Te*, începe curgerea polimerului;

— *Temperatura de descompunere*, *Ta*, este intervalul de temperatură în care polimerul începe să se degradeze sub acţiunea temperaturii. La majoritatea polimerilor, *Tdpâe*, ceea ce permite ca polimerii ajunşi în stare fluidă să poată fi prelucraţi prin presare, injecţie, extrudere etc.

Pentru caracterizarea polimerilor parţial cristalini s-a mai introdus o mărime *Tt*, *temperatura de topire a cristalitelor*, care poate fi urmărită la microscop.

Pentru polimerii cu grad înalt de cristalinitate *Tt* >*TC*, deci

polimerul trece direct în starea fluidă, într-un domeniu îngust de temperatură, comportându-se asemănător cu substanţele cristal ne mic moleculare.

4.5.6. Factorii care influenţează proprietăţile mecanice

Coeziunea compuşilor macromoleculari este *determinată de legăturile covalente dintre atomi şi de forţelt*, *intermoleculare*. Fiind aditive, punţile de hidrogen şi forţele van der Waals care acţionează de-a lungul catenelor pot conduce la valori mari ale energiei de coeziune, conferind polimerilor rezistenţă mecanică mare. Cu cât gradul de polimerizare este mai mare cu atât energia de coeziune creşte şi în consecinţă creşte rezistenţa mecanică.

Polimerii cu grad înalt de cristalinitate şi cei stereoregulaţi au proprietăţi mecanice superioare. *Agenţii de umplutură* introduşi în materialul plastic *modifică* de asemenea, *caracteristicile mecanice* (tabelul 4.6). Prin urmare, proprietăţile mecanice ale polimerilor se îmbunătăţesc în mod surprinzător (tabelul 4.7).

Armarea se realizează cu fibre de sticlă sau ţesături de sticlă, cu fibre de azbest şi pentru unele exigenţe speciale cu fibre metalice şi fibre carbon. Proprietăţile mecanice ale materialului armat depind de aderenţa dintre armătură şi polimer, de compoziţia polimerului şi de tipul şi cantitatea de material de armare.

Prin *plastifiere proprietăţile mecanice ale polimerilor se modifică*. Plastifianţii sunt substanţe solide sau lichide, care încorporate în polimer uşurează prelucrarea şi imprimă produselor finite flexibilitate şi suplețe. Plastifianţii sunt substanţe cu molecula mică, de tipul esteţilor acizilor fosforic, adipic, sebacic, ftalic sau compuşi macromoleculari de tipul poliizobut i lene lor. răşinilor epoxidice şi poliesterilor.

Acţiunea plastifianţilor asupra polimerilor este explicată prin intercalarea moleculelor de plastifiant între catenele macromoleculare. Prin aceasta are loc distanţarea macroi Moleculelor, care reduce intensitatea de atracţie a forţelor intermoleculare şi înlocuirea legăturilor dintre macromolecule cu legături polimer-plastifiant.

TABELUL 4.6

Proprietăţile mecanice ale amestecurilor de formare pe bază de răşini fenolice

Proprietăţi	*Fără umplutură*	*Cil umplutură*		
		rumeguş de lemn	*azbest*	*mică*
Rezistenta] a tracţiune, kgf/mm²	4, 90 – 5, 60	4, 50 – 7,00	3, 8 – 5, 1	4, 5 – 1, 9
Alungire la rupere, %	1 – 1, 5	0,4 – 0,8	0,18-0,5	0,13-0,5
Modulul de elasticitate la tracţiune, kgf/mm²	524 -TOO 7 – 21	560 – 1 190 14, 3 – 25	700 – 2 100 14 – 24, 5	2 100 – 3.500 17, 5 – 21
Rezistenţa la compresiune, kgf/mm²	1/1 24 – 128	A/9 6 – 120	A/9 5 – 115	IU1 00-llO
Densitate Rockwell				

TABELUL 4.7

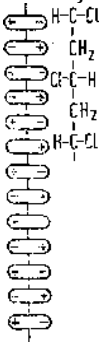
Proprietăţile mecanice ale materialelor plastice armate şi nearmate

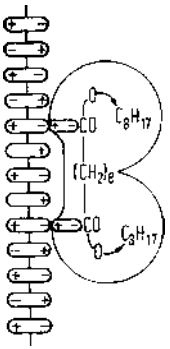
Material	*Rezistenta la tracţiune*, kgf/mm²	*Incovoiere*, kgf/mm²	*compresiune*, kgf/mm²	*de elasticitate*, kgf/mm²	*la rupere*, o/ O
Copolimer *ABS*:	2, 3 – 6, O 10, 5 – 14, 1	4, 2 – 9, O 5, 1 – 8, 2	3, 1 – 9	139 – 293	3 – 60
— Nearmat				150 – 260	3, O
— Armat cu 20 – 40%fibre sticlă					

Polia midă 6, G — Nearmată — Armată cu 20 – 60% fibre sticlă	4, 92 – 8, 44 9, 84 – 24, O	Nu se rupe 13, 6 – 32, O	4, 6 – 9, 4 32, – 7 – 28, 1	105 – 290 603 – 910	60 – 320 1, 5 – 10
Polie tilenă — Nearmată — Armată cu 40 % fibre sticlă	0,4 2 – 3, 8 3, 10 – 7, 73	3, 3 – 1, 8 3, 5 – 8, 9	1, 8 – 7, 1 17, 4	10, 1 – 56 17, 4 – 38, 4	20 – 1.000 1 – 3, 5
Polisti ren — Nearmat — Armat cu 20 – 30% fibre sticlă	2, O-1, 6 7, 73 – 10, 5	10, 5 – 13, 4 9, 8 – 13, 3	8, O-11, 2 2, 8 – 6, 3	210 – 315 770 – 387	1 – 60 0,75 – 1, 5
Policl orură de – vinii — Nearmată — Armată cu 15, 35 fibrestică	4, 21 – 6, 30 9, 84 – 12, 66	9, O-11, 8	9, 2 – 11, 8	7, O-12, 6 13, 9 – 17, 4	2 – 4

Răşini fenolice — Nearmate — Filerizate cu l'ibre sticlă	4, 9 – 5, 6 3, 5 – 12, 5	8, 3 – 10, 5 6, 9 – 41, 4	7, O-20, 9 11, 2 – 48, 3	524 – 700 1 330 – 2 307	1, 0 – 1, 5 0,2
Răşini siliconice – nearinate – filerizate cu fibre sticlă	0,2- 0,7 2, 8 – 4, 5	6, 9 – 9, 7	0,7 6, 9 – 9, 5	6 300 1 700 – 2 090	100 – 1.000

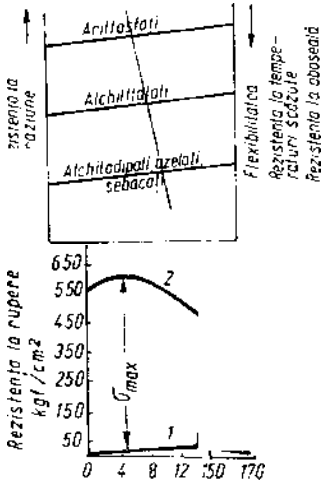
În exemplul ales, de plastifiere a policlorurii de vinii cu dioctilsebacat (fig. 4.13), între grupele polare ale plastifiantului şi dipolii C-CI din polimer se stabilesc forţe v a n der W a a 1 s de orientare. Acestea micşorează numărul de grupe polare din polimer capabile să participe la legăturile dintre macromolecule. Ca rezultat al acestei acţiuni energia de coeziune a polimerului scade şi în consecinţă flexibilitatea creşte. Alungirea elastică creşte, atingând valori foarte mari. De exemplu în cazul unui amestec de 60% plastifiant şi 40% polimer alungirea poate at inge 50°%.





S-a constatat că există o anumită *corelaţie între structura şi respectiv cantitatea plastifiantului şi proprietăţile mecanice* imprimate polimerului. Astfel polaritatea şi masa moleculară a plastifiantului modifică rezistenţa la tracţiune, flexibilitatea, duritatea şi rezistenţa la oboseală a polimerului (fig. 4.14).

Cantitatea de plastifiant influenţează de asemenea proprietăţile mecanice ale polimerului (fig. 4.15). La un adaos mic de plastifiant rezistenţa polimerului la rupere se măreşte puţin. Prin creşterea cantităţii de plastifiant rezistenţa la rupere scade rapid. Cu mărirea conţinutului de plastifiant, alungirea elastică a polimerului creşte intens.



Prezenţa, plastifiantului măreşte rezistenţa, la temperaturi scăzute a polimerului; temperatura de fragilitate creşte.

Temperatura de curgere a polimerului scade.

La cantităţi mari de plastifiant, în general peste 60%, distanţa dintre catene creşte foarte mult, astfel încât maeromoleculele nu mai vin în contact. Deplasarea macromoleculelor unele faţă de altele determină curgerea plastică.

4.5.7. Proprietăţi electrice şi antistatice

Majoritatea polimerilor au *proprietăţi dielectrice* remarcabile care se menţin neschimbate într-un interval larg de temperatură (tabelul 4.8). Proprietăţile dielectrice se explică ţinând seama de mobilitatea redusă a electronilor din legăturile covalente dintre atomii catenelor principale. Proprietăţile dielectrice sunt determinate de fenomenele de polarizare care apar la introducerea polimerilor într-un câmp electric. *Polarizarea este datorată orientării în câmpul electric a dipolilor permanenţi şi temporari din polimer*. Polarizarea polimerilor nepolari presupune deplasarea sarcinilor pozitive în raport cu cele

TABELUL 4.8

Proprietăţile dielectrice ale unor materiale plastice

Denumire	*Constantă dieleciriă la* 60 Hz	*l'aclorul de pierderi dielectrice la* 60 Hz, tgS	*Rezistivitale electrică de volum, Q*... cm
Copoii meracrilonitril-butadienă-stiren	2, 4 – 4, 75	0,004 – 0,034	10".
Policaprolactamă	3, 9 – 5, 5	0,04-0,06	I015
Policarbonaţi	3, 1	0,0009	2. I016
Policlorură de vinii rigidă	3, 2 – 3, 6	0,007 – 0,020	1016
Polietilenă de densitate mică	2, 25 – 2, 35	<0,0005	1017

Polipropilenă	2, 4 – 2, 6	0,000 5	6, 5. I016
Polistiren	2, 45 – 2, 65	0,000 1-0,0003	10”.
Politetrafluoretilena	2, 1	0,000 2	I017-i o18
Răşini siliconice	*2, 1-Z*	0,007-0,001	10 u

negative, prin care molecula devine dipol indus (temporar) care se orientează în câmpnt electric. Orientarea dipolilor în câmpul electric este uşurată de flexibilitatea catenelor.

Dacă se introduce un polimer într-un câmp electric, de exemplu între plăcile unui condensator, la care se aplică o tensiune continuă „curentul rezultat scade în timp, după o curbă exponenţială, până la o valoare limită numită conduetibilitate dielectrică. Scăderea rapidă a. curentului este datorată polarizării materialului.

Conductibilitatea dielectrică a polimerului este datorată atât polarizării cât şi prezenţei unor impurităţi cu caracter ionic ca de exemplu resturi de iniţiator şi de monomer introduse prin sinteză, sau prezenţei umezelii.

Conductibilitatea dielectrică depinde de mobilitatea purtătorului de curent electric. Regiunile cristaline din polimer scad mobilitatea electronilor, conducţia având loc preferenţial în zonele amorfe.

Proprietăţile dielectrice în curent continuu sunt definite de *rezistivitatea de volum şi de suprafaţă a polimerului* şi de *constanta dielectrică*.

Rezistivitatea de volum, măsurată în 2*cm este egală numeric cu rezistivitatea măsurată între electrozii care constituie feţele opuse ale unui cub cu volumul de 1 cm^3 străbătut de curent electric.

Rezistivitatea de suprafaţă, măsurată în o este egală numeric cu rezistivitatea între doi electrozi care formează laturile opuse ale unui pătrat cu suprafaţa de 1 cm^2 străbătut de curentul electric.

Pentru caracterizarea comportării polimerilor în curent alternativ se determină *pierderea dielectrică* tg 8 datorată polarizării în câmp electric şi conductibilităţii.

Caracterul dielectric al polimerilor determină încărcarea electrostatică de suprafaţă prin frecarea cu un alt material, care poate fi aerul ambiant.

Încărcarea electrostatică a polimerilor este apreciată din valorile rezistivităţii de volum şi de suprafaţă. Pentru materialele plastice, încărcarea electrostatică de suprafaţă este de ordinul I013 – 10 l82 (la umiditatea relativă de 50%) faţă de I09 – 10102 pentru hârtie şi 10* 2 pentru porţelan. În cazul unei umidităţi mai reduse a aerului, încărcarea electrostatică a suprafeţei polimerilor creşte şi mai mult. În general, s-a constatat că fenomenele de încărcare electrostatică nu apar atunci când rezistivitatea de suprafaţă este mai mică decât 10100.

Încărcarea electrostatică de suprafaţă a polimerilor prezintă inconveniente mari. Suprafeţele încărcate electrostatic atrag sau resping materialele încărcate cu electricitate de semn contrar. De exemplu din această cauză are loc o intensificare a depunerilor de pulberi şi de praf, care poate stânjeni funcţionarea normală a ventilatoarelor, instalaţiilor de desprăfuire etc.

Suprafeţele mari sau puternic încărcate electrostatic pot genera, scântei. T) în acest motiv folosirea polimerilor cu încărcare electrostatică puternică la construirea rezervoarelor, vaselor de depozitare sau dozare şi a conductelor pentru materiale inflamabile nu este permisă datorită pericolului de incendiu şi de explozii produse prin descărcări electrice.

Problema îndepărtării electricităţii statice a polimerilor nu a fost pe deplin rezolvată. Pentru eliminarea sau reducerea încărcării electrostatice de suprafaţă a polimerilor s-au încercat mai multe metode, astfel:

— Modificarea structurii polimerului, prin introducerea grupelor polare ionizate sau a grupelor higroscopice, prin copolimerizare, grefare sau reacţii ale grupelor funcţionale din polimer;

— Mărirea umidităţii relative a mediului climatic;

— Folosirea de agenţi antistatici.

Agenţii antistatici sunt compuşi cu azot (amine cu catene lungi, amide, săruri cuaternare de amoniu), acizi sulfonici şi sullonaţi, poliglicoli, esteri fosforici şi compuşi ionizanţi.

Agenţii antistatici prezintă o acţiune temporară, semipermanentă şi permanentă. Agenţii antistatici temporari sunt soluţii de substanţe antistatizante aplicate prin imersie sau pulverizare. Agenţii antistatici semipermanenţi se aplică încorporaţi în pelicule de lac sau vopsea, prin pulverizare, imersie sau ungere. Agenţii antistatici, permanenţi se încorporează în amestecul de prelucrare în cantităţi de 0,5 – 1, 5 părţi faţă de polimer.

Agenţii antistatici acţionează prin unul din următoarele mecanisme:

— Agentul cu caracter higrosc-opic creează o peliculă invizibilă de umezeală la suprafaţa polimerului, care micşorează rezistivitatea de suprafaţă la valori sub 10" '12;

— Agentul cu caracter de electrolit formează la suprafaţa polimerului o peliculă foarte subţire, continuă cu conductibilitate dielectrică suficient de mare pentru a favoriza eliminarea electricităţii stat ice;

— Agentul antistat-ic acţionează ca un lubrifiant, astfel că exsudând la suprafaţa polimerului reduce coeficientul de frecare şi în acest fel reduce sau elimină formarea electricităţii statice.

Aplicaţiile anticorosive ale materialelor plastice, întărirea compoziţiilor adezive şi a materialelor termoreactive peliculogene, vulcanizarea cauciucului se bazează pe comportarea chimică a compuşilor macromoleculari.

Rezistenţa chimică mare la diferiţi agenţi chimici şi la mediul înconjurător determină utilizarea polimerilor în construcţia şi protecţia utilajului industrial.

Rezistenţa la solvenţi este *condiţionată de structura liniară sau tridimensională*, de *gradul de polimerizare* şi de *compoziţia chimică a polimerului*. Polimerii liniari sunt solubili în diferiţi solvenţi. *Dizolvarea* lor este precedată de *gonflare*. Solventul care pătrunde în

interiorul macromoleculelor atras de grupele ei polare, creează o presiune interioară „de gonflare" care distanţează catenele. Volumul polimerului creşte mult menţinându-şi rigiditatea structurală. Fenomenul respectiv se numeşte gonflare. Dizolvarea are loc atunci când presiunea de gonflare învinge energia de coeziune a compusului macromolecular. Prin dizolvare se formează o soluţie coloidală a cărei vâscozitate şi presiune osmotică depinde de gradul de polimerizare. Polimerii tridimensionali sunt practic insolubili în solvenţi, în care se pot însă gonfla. Creşterea de volum la îmbibare depinde de lungimea porţiunii de catenă, cuprinsă între două puncte nodale ale reţelei tridimensionale. Presiunea de gonflare nu este suficientă pentru a rupe legăturile intermoleculare producând dizolvarea.

Rezistenţa la solvenţi depinde şi de structura chimică a polimerului. În general macromoleculele *se dizolvă în solvenţi cu structură asemănătoare verigii elementare*. De exemplu alcoolul polivinilie care conţine grupe hidxoxil se dizolvă în apă, iar polistirenul se dizolvă în benzen.

Eezistenţa chimică a polimerilor la diferiţi agenţi chimici şi la agenţi atmosferici depinde în primul rând de structura chimică. De exemplu, polimerii cu heterocatenă sunt atacaţi de preferinţă la heteroatom, în condiţii bine precizate. Poliamidele în prezenţa catalitică a urmelor de acid sau de bază se hidrolizează prin desfacerea legăturii amidiee:

H + sau OH" *

COiră» – OOOH + NH, (4 23)

HO-H

În general *nu există materiale plastice care să reziste la toţi agenţii ch unici*. Fiecare tip de polimer rezistă în anumite condiţii de temperatură, concentraţie şi presiune la anumiţi agenţi chimici (anexa 4). O rezistenţă chimică excepţională prezintă *politetrafluoretilena*. Aceasta *rezistă la toţi agenţii chimici*, în limita temperaturilor de utilizare, cu excepţia metalelor alcaline topite, fluorului şi a unor compuşi fluoruraţi reactivi, la temperaturi înalte.

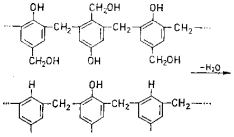
Reacţiile de reticulare intervin în numeroase procese tehnice

ca vulcanizarea cauciucului, întărirea răşinilor termoreactive de turnare, întărirea compoziţiilor adezive. *Reticularea* reprezintă *procesul de întreţesere a catenelor liniare*, *prin unire cu punţi scurte transversale*, *prin care rezultă structuri spaţiale tridimensionale*. Reticularea se realizează prin metode fizico-chimice.

Reticularea fizică se efectuează la cald sau la temperatura obişnuită, prin iradiere cu raze *X*, raze gamma, cu electroni rapizi sau cu neutroni. Metoda se aplică numai la polimerii care nu se degradează prin iradiere. Reticularea prin această metodă se aplică la polietilenă, policlorură de vinii, polistiren, poliacrilaţi, la polimetilsiloxan. Metoda fizică este scumpă şi se aplică numai pe produsul finit subţire. Mecanismul reticulării fizice este radicalic.

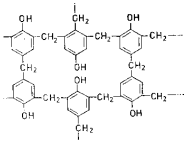
Reticularea chimică decurge prin reacţii chimice ale grupelor reactive din catenele macromoleculare învecinate. *Reacţiile chimice de reticulare sunt reacţii de condensare*, *de adiţie la dubla legătură*, *de polimerizare* etc. Pentru exemplificare s-au ales următoarele reacţii:

— Trecerea rezolului în rezistă are loc prin reticulare chimică care decurge prin condensarea grupelor funcţionale din catenele vecine:



OH CH_2OH OH

Rezol



Rezistă (4.24)

— Reticularea cauciucului sintetic carboeatenar are loc fie prin adiţia sulfului la dublele legături din catenă cu formare de punţi de sulf, fie prin eliminarea hidrogenului sulfurat între catene, cu formare de punţi C – C. Procesul respectiv se numeşte vulcanizare:

— CH_2-OH = OH-CHa-CHa-CH = CH-0 Ha-OH.

— OH = OH-OHa-CH.

— CH = CH-OH…”

— CH-CH = CH-CH9

— CHa-CH-OH-OH» I I 8 S

— OH-OH = CH-CHa-CHa-CH-CH-CHA

— Reticularea poliesterilor nesaturaţi se realizează prin polimerizarea sau copolimerizarea cu monomeri vinilici a dublelor legături, în prezenţă de iniţiatori radicalici:

— HC = CH-C0-O – (CH₂) 2-O-0C-HC = CH-C0-O

+ z = ohp

R

— HC = CH-CO-O – (CHA) a-O-OC-HC = CH-CO-O

I I

— Ho-ch-co-o – (Ch2) 2-o-oc-ho-oh-co-o-CH, \, CH₂

HC-R/n I I

— HC-CH-CO-O – (CH₂) 9-O-00-HC-CH-CO-O-I „I

Conţinutul de duble legături în polimerul reticulat depinde de temperatura de reacţie. Prezenţa unui conţinut mic de duble legături conferă produsului reticulat o anumită flexibilitate.

Reticularea poliesterilor polimerizabili stă la baza întăririi peliculelor de lac, a răşinilor de turnare şi ale răşinilor pentru armare cu fibre de sticlă.

— Reticularea prin acţiunea peroxizilor asupra polimetilsiloxanilor stă la baza vulcanizării cauciucului siliconic. Radicalii formaţi prin descompunerea peroxidului extrag atomii de hidrogen de la grupele met-ilice:

oh3 oh3

I I

…

— Şi-o…

— Si-o…

2 RO*

CH3 – 2ROH 0H₂

ch3 ch2

I I

…

— Si-o…
— Si-o…
I I
ch3 oh3

— Reticularea prin deschiderea ciclului sub acţiunea substanţelor care conţin atomi de hidrogen activi, ca de exemplu amine stă la baza întăririi răşinilor epoxidice de turnare, la formarea peliculelor de lac epoxidic şi la lipirea cu adezivi epoxidici:

…
— OH-CHA… – OH-OH_2…
I I
OH \ CH-OH
! >O I
OH/ CH_2
I
OH. N-E (4.28)
I I
OH / OHO
I I
…
— CH-CH_2… OH-OH
…
— CH-OH_2

Prin reticulare se îmbunătăţesc unele proprietăţi fizico-mecanice ale polimerului ca rezistenţa termică, rezistenţa la fisurare, rezistenţa la solvenţi.

15 – C. 170

Polimerii se degradează în timp datorită unor cauze interne (evoluţia tensiunilor interne) şi *externe* (temperatură, solicitări mecanice, agenţi chimici, radiaţii, microorganisme). Aceşti factori pot acţiona separat sau simultan. Efectul proceselor de destrucţie a polimerilor poartă numele de *îmbătrânire* şi este însoţit de modificarea culorii, aspectului general, de scăderea indicilor fizico-mecanici, de înrăutăţirea proprietăţilor termice, electrice, optice şi de apariţia fisurilor.

Degradarea poate interveni în cursul prelucrării manifestându-se intens, dar într-o perioadă relativ scurtă de timp, sau în cursul depozitării, transportului şi exploatării pieselor finite, când decurge treptat. Polimerii se comportă foarte diferit la acţiunea factorilor distructivi. Această diferenţiere se datorează dependenţei proceselor de degradare de compoziţia chimică, de microstructură, de energia de legătură şi de masa moleculară a polimerului.

Pătrunderea maselor plastice în construcţia de utilaj chimic, exploatat în condiţii variate de degradare ridică problema stabilirii metodelor de întârziere şi de reducere a procesului de îmbătrânire. Printre soluţiile găsite, metoda cea mai eficientă constă în stabilizarea polimerilor cu anumite substanţe aditive încorporate în polimer în timpul sintezei sau prelucrării.

Degradarea chimică şi oxidativă. *Degradarea chimică* decurge *sub acţiunea agenţilor chimici*. Ba are *caracter selectiv*, depinzând de reactivitatea unităţilor structurale la atacul unei anumite substanţe chimice.

De exemplu, polimerii care conţin heteroatomi în catena principală suferă reacţii de hidroliză, alcooliza, acidoliză, care conduc la scindarea catenei macromoleculare.

Degradarea oxidativă deşi intră în categoria proceselor chimice de scindare are un *caracter mai puţin selectiv*. Ea este caracteristică atât pentru polimerii carbocatenari în special cu duble legături în catenă cât şi pentru polimerii heterocatenari (care conţin diferite elemente chimice în catena principală). Degradarea oxidativă a polimerilor decurge sub acţiunea oxigenului atmosferic şi a agenţilor oxidanţi.

Reacţiile de autooxidare ale unui polimer sub acţiunea oxigenului pot fi reprezentate schematic astfel:

Iniţierea: atacul oxigenului asupra polimerului:

EH + 02 E + HOL BH + 02 EOOH

descompunerea liidroperoxizilor

2 E00H→E0 + E02 + H_2O (4.31)

E-O-O-H → EO + OH (4.32)

E + 02 – * COI (4.33)

E02 + EH-kR00H + E (4.34)

EO+ EH-EOH + E (4.35)

HO+ EH→H_2O + E (4.36)

terminarea:

efect de perete sau recombinarea radicalilor liberi:

2 E→ 2E02→ E+ HO-E-EO

8-a notat cu EH polimerul şi cu E02 radicalul peroxid.

Iniţierea autooxidării poate fi deci realizată prin descompunerea autocatalitică a hidroperoxidului E-O-O-H prin mecanism monomolecular, în cazul concentraţiilor mici (ecuaţia 4.32) sau bimolecular în cazul concentraţiilor mari de hidroperoxid (ecuaţia 4.31).

Viteza procesului de autooxidare a polimerilor este influenţată) de temperatură, lumină şi de prezenţa unor metale tranziţionale (Cu, Co, Ni, Mn) care catalizează descompunerea hidroperoxizilor în radicali liberi.

Degradarea oxidativă este însoţită de modificarea compoziţiei chimice prin formare de compuşi oxigenaţi, de reticulare şi de modificarea gradului de polimerizare, ceea ce determină înrăutăţirea ansamblului de proprietăţi caracteristice polimerului, colorarea produsului şi în unele cazuri degajarea unui miros neplăcut.

Procesul de degradare autooxidativă poate fi încetinit sau inhibat prin încorporarea în polimeri a antioxidanţilor AH care reacţionează cu radicalii liberi, întrerupând ciclul reacţiilor de propagare:

E+ AH → EH + A (4.38)

În alte cazuri antioxidantul are un rol preventiv descompunând hidroperoxizii care iniţiază autooxidarea, în produşi inactivi:

O

(4.39)

E-O-O-H + ESE → COH + E-S – B

Tioeler Sulf oxid

Printre cei mai buni antioxidanţi se numără compuşii cu sulf,

aminele, fenolii şi fosfaţii organici.

Degradarea termică. În timpul prelucrării polimerilor la temperaturi înalte şi a exploatării lor intervin procese de *distrugere termică*, manifestate prin *modificarea structurii chimice* şi însoţite de *înrăutăţirea proprietăţilor mecanice*.

Degradarea termică a polimerilor poate decurge prin mai multe mecanisme de reacţie:

— *Depolimerizarea* constă în *ruperea catenelor polimerului*, sul) acţiunea temperaturii, urmată de desprinderea succesivă a unităţilor structurale care refac monomerul. De exemplu depolimerizarea polistirenului decurge conform reacţiei:

— CH_2-CH – CHA – CH → – CH_2 – CH – + CH – CH

ÎI I „I (4.40)

c6H5 cbh5 obh5 cbh5

Conform aceluiaşi mecanism are loc depolimerizarea metacrilatului de metil şi a unor polimeri heterocatenari, ca de exemplu polioximetilena.

— *Scindarea statistică a catenelor macromoleculare* decurge prin mecanism radicalic, fără eliminare de produse secundare. Ea este însoţită de micşorarea gradului de polimerizare. De exemplu degradarea termică a polietilenei decurge conform reacţiei:

— CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 – CH_2-CH3 + CH3 = CH (4.41)

— *Degradarea termică* a polimerilor poate decurge în unele cazuri *prin separarea unor produse mic moleculare*, *fără ruperea catenelor principale*. De exemplu degradarea policlorurii de vinii sub acţiunea căldurii decurge conform reacţiilor:

— OH – CH-CH-CH-OH – CH – C11CIL CII CH

I I I I I I – HCI I

ÎI CI H CI ÎI CI H CI

H CI H CI

Dehidroclorurarea este autocatalizată de acidul clorhidric degajat. Ea este însoţită de formarea structurilor polienice. Viteza reacţiei de degradare este mărită în prezenţa oxigenului care formează peroxizi pe secvenţele polienice, care iniţiază un proces de autooxidare.

Degradarea termică a polimerilor poate *fi încetinită* sau evitată prin *încorporarea în polimeri a stabilizatorilor termici*. În cazul policlorurii de vinii, stabilizarea termică are în vedere dehidroclorurarea şi autooxidarea. Astfel, udâi stabilizatori acţionează prin fixa rea acidului clorhidric degajat. Din această categorie fac parte sărurile metalice de plumb, bariu, magneziu, derivaţii organostanici şi compuşii epoxidici. Actunea lor se bazează pe reacţiile:

(BCOO) 2 Pb + 2 HCL → Pbila + 2 BCOQI-I (4.43)

Sare de plumb

X CI

E_2în/ + 2 HClp Ra în/ + 2HX (4, 44)

XX \ci

Compus organo stanic în care: X este substituent cu sulf; R – radical alcliidic.

— CH-CH-fHCL (11 CM

n/ I I (4.45)

O OH 01

Compus epoxidic

O altă categorie de substanţe acţionează asupra reacţiei de autooxidare, blocând formarea peroxizilor în timpul degradării şi inhibând reacţiile de propagare ale procesului de autooxidare. Un asemenea rol joaca şi unii compuşi organostanici.

Degradarea fotochimică. În timpul exploatării majoritatea polimerilor se degradează treptat prin expunere prelungită la acţiunea razelor solare. *Prin absorbţia radiaţiilor din domeniul vizibil* şi *ultraviolet se declanşează reacţii fotochimice de formare a radicalilor liberi*, prin ruperea legăturilor dintre atomi precum şi de ciclizare şi regrupare intermoleculară. În prezenţa oxigenului au loc procese de fotooxidare prin intermediul hidroperoxizilor şi peroxizilor.

În general polimerii absorb radiaţiile cu lungimi de undă cuprinse între 280 – 400 μm. Deşi legăturile chimice din polimeri sunt relativ stabile la acţiunea radiaţiilor ultraviolete, totuşi prezenţa unor grupări cromofore în structura macromoleculelor şi

resturile de catalizatori grăbesc procesul de fotodegradare.

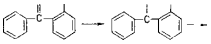
Combaterea acţiunii distrugătoare a radiaţiilor solare se realizează prin stabilizarea fotochimică a polimerilor, prin diferite modalităţi:

— *Prevenirea acţiunii luminoase* asupra polimerului se realizează prin reflectarea radiaţiilor solare de către pigmenţii metalici şi negrul de fum încorporaţi în polimer. În felul acesta este împiedicată pătrunderea radiaţiilor în interiorul materialului plastic;

— *Absorbţia selectivă a radiaţiilor ultraviolete* de unii compuşi organici încorporaţi în polimer reprezintă o metodă eficace de protecţie.

De exemplu hidroxibenzofenona absoarbe energia luminoasă transformând-o în energie termică:

O-H-O O-H O*



Hidroxibenzofenona

(4.46)

+ Energie termică

Alegerea absorbantului în ultraviolet ţine seama de banda de absorbţie a radiaţiilor, cea mai eficace, care trebuie să corespundă zonei de degradare la care polimerul este cel mai sensibil.

Degradarea mecanochimică este caracteristică proceselor de prelucrare, când apar *forţe mari de forfecare* care produc ruperea macromoleculelor. Destrucţia apare şi în timpul exploatării utilajelor industriale, supuse solicitărilor mecanice continue şi alternante. Datorită tensiunilor interne care apar prin localizarea energiei mecarice pe anumite porţiuni ale catenelor principale poate avea loc scindarea homolitică a legăturilor chimice mai slabe. Macroradicalii formaţi iniţiază un proces radicalic, complex, care determină distrugerea polimerului şi apariţia structurilor reticulate. În prezenţa oxigenului se dezvoltă un proces simultan de oxidare la care participă radicalii liberi formaţi prin ruperea macromoleculei sub acţiunea solicitărilor mecanice.

S-a constatat că acţiunea solicitărilor mecanice alternante este mai periculoasă decât a celor continue. Eezistenţa la oboseală a

polimerilor sub acţiunea solicitărilor ciclice depinde de frecvenţa şi de viteza de aplicare a solicitărilor şi de energia de coeziune a polimerului.

Degradarea mecanochimică modifică structura chimică şi gradul de polimerizare, înrăutăţeşte rezistenţa termică şi mecanică a polimerului şi în unele cazuri determină fisurarea.

Degradarea prin acţiunea microorganismelor. Majoritatea polimerilor în stare pură, rezistă la acţiunea microorganismelor, neper –miţând proliferarea lor.

Prin adăugarea de produse auxiliare ca stabilizatori, plastifianţi, coloranţi rezistenţa polimerilor la acţiunea bacteriilor şi f ungulor scade. Acţiunea microorganismelor creşte în condiţii de umiditate şi temperaturi ridicate. *Degradarea sub acţiunea microorganismelor* se manifestă prin *apariţia unei culori parazitare*, a unui *miros neplăcut*, prin *înrăutăţirea proprietăţilor fizico-mecanice*.

Pentru a preveni atacul microorganismelor asupra polimerilor se folosesc agenţi bacteriostatici şi fungistatici. O eficacitate înaltă prezintă compuşii organo-mercurici, mercaptanii şi compuşii cuaternari de amoniu. Dificultatea folosirii este legată de toxicitatea lor. Pe acest considerent se recomandă utilizarea compuşilor organostanici mai puţin nocivi.

4.6. Aplicaţiile materialelor organice în construcţia utilajului chimic

4.6.1. Materiale pelieulogene

La fabricarea lacurilor şi vopselelor se folosesc *materiale peliculogene* (capabile să formeze pelicule) ca de exemplu uleiuri sicative, răşini naturale şi sintetice, compuşi bituminoşi, unii derivaţi ai cauciucului natural şi elastomeri cloruraţi. Dintre compuşii macromoleculari sintetici se folosesc: răşini alchidice, fenolice, siliconice, poliesterice nesaturate, epoxidico şi numeroşi polimeri vinilici. Principalele tipuri de materiale pelieulogene româneşti sunt prezentate în tabelul 4.9.

Dintre compuşii macromoleculari sintetici se folosesc: răşini alchidice, fenolice, siliconice, poliesterice nesaturate, epoxidice, şi

numeroşi polimeri vinilici.

Lacurile sunt *soluţii de materiale pelieulogene în solvenţi organici volatili* (benzen, alcooli inferiori, acetat de etil sau amil, hidrocarburi clorurate). Deseori în soluţie se mai introduc diferite adaosuri, ca inhibitori de coroziune sau plastifianţi. Dizolvarea materialului peliculogen se realizează la temperaturi mult mai scăzute decât temperatura de fierbere a solventului.

Vopselele se prepară prin *dispersarea pigmenţilor în soluţia sau emulsia de material peliculogen* sau direct în materialul peliculogen, când acesta este lichid. *Pigmenţii* sunt pulberi albe sau colorate, insolubile în materialul peliculogen. Se utilizează: *pigmenţi metalici* (pulbere de aluminiu sau pulbere de plumb, deseori cu adaos de stibiu care măreşte rezistenţa la oxidarea superficială), *pigmenţi anorganici naturali* (barită, Bas04) şi *sintetici* (oxid de zinc, Zno; miniu de plumb Pbg Oj) precum şi *pigmenţi organici* (compuşi cu grupe cromofore).

Pentru uşurarea dispersării pigmenţilor se folosesc unele adaosuri care împiedică fenomenul de floculare şi separare, datorite incompatibilităţii pigmenţilor cu materialul peliculogen.

Pigmentul asigură peliculei culoare şi opacitate. Deseori el conferă unele însuşiri speciale ca rezistenţa la temperaturi mari rezistenţă la radiaţii ultraviolete şi duritate. De exemplu, prin alegerea corespunzătoare a pigmenţilor se obţin *vopsele siliconice termorezistente*. Pelicula de vopsea rezistă la temperaturi până la 400°C în cazul folosirii ca pigment al bioxidului de titan şi la temperaturi până la 500 – 600°O, în cazul utilizării pigmenţilor metalici mai ales de aluminiu sau fier şi a pulberilor de grafit.

TABELUL 4.9

Materiale peliculogene româneşti folosite la prepararea lacurilor şi vopselelor

Tip	*Material peliculogen*	*Denumire*	*Observaţii*

Răşini naturale	Colofoniu, răşină secretată de arbori conifer!	Lac de colofoniu esterificat Romfen, lac de colofoniu modificat cu răşini fenolice	Colofoniul simplu nu se foloseşte la prepararea lacurilor datorită lipiciozităţii, friabilităţii şi rezistenţei la colorare a peliculelor
Derivaţi celulozici	Nitrat de celuloză [C6H, 02 (0N02) 3] n	Lac tip C_3; C16 Email pigmentat tip C7	Lac inflamabil; se impun măsuri speciale de protecţia muncii
Răşini sintetice	Răşini alchidice de tipul poliesterilor anhidridei italice cu glicerina	Romalkid	Răşina modificată cu ulei sicativ, nesicativ sau semisicativ: cu ulei de in (Romalkid *I* 78), cu ulei de soia (Romalkid *S* 66), cu ulei de cocos (Romalkid *K* 32)
	Răşini fenolice de tip rezolic	Rompen *B*	Lac fenolic dizolvat în ulei
	Răşini epoxidice	Romepox *IID* 4	Răşini epoxidice modificate cu ulei de ricin deshidratat,

			pentru vopsire rezistentă în climat tropical
	Răşini poliuretanice	Romacrii *ŢIUII*	Folosite pentru modificarea lacurilor acrilice, în scopul îmbunătăţirii reticulării
	Răşini melaminice	Melarom	Email cu uscare la cuptor, rezistent la temperaturi până la 250°C
	Răşini ureic.e	Urezit 301	Peliculă lucioasă şi dură
	Poliacetat de vinii	Aracet *S*	Vopsea aderentă la metal
	Perclorvinil (policlorură de vinii clorurată)	Perclorvinil	Vopsea anticorozivă cu aderenţă mare la metal

Formarea peliculei de lac sau vopsea la rece sau la cald se realizează prin evaporarea solventului, sau prin reacţii chimice. De exemplu prin evaporarea solventului se formează peliculele de derivaţi celulozici sau de răşini acrilice.

Formarea peliculei prin reacţii chimice decurg*; cu formarea unei structuri tridimensionale a materialului peliculogen prin una din următoarele modalităţi:

— Prin *reacţia de autooxidare cu oxigenul atmosferic* se întăresc peliculele pe bază de ulei sicativ sau de răşini fenolice şi

alchidice, modificate cu uleiuri sicative şi semisicative. Reacţia decurge prin mecanism radicalic şi este catalizată de sărurile de cobalt, mangan sau zinc ale acizilor naftenici sau linolenici (C18H3002).

— *Întărirea lacurilor pe bază de polimeri care conţin duble legături decurge prin reticulare*. Dublele legături din polimer participă la reacţiile de polimerizare sau de copolimerizare cu mono meri vinilici, în prezenţă de iniţiator. Astfel de materiale fac parte din categoria lacurilor fără solvent. De exemplu poliesterul nesaturat, cu rol de material peliculogen este dizolvat într-un monomer vinilic care conţine iniţiatorul de polimerizare. Soluţia obţinută aplicată pe metal se întăreşte datorită reticulării.

— *Reticularea poate decurge prin reacţii de policondensare* la care participă grupele funcţionale libere din polimerul peliculogen. De exemplu prin încălzirea lacurilor rezolice la 100 – 200°C, are loc formarea rezistei cu structura tridimensională.

Întărirea lacurilor siliconice se realizează de asemenea prin *reacţii de policondensare a siliconilor liniari cu formare de punţi siloxanice*

— Şi – 0 – Şi. Reacţia este catalizată de sărurile solubile de plumb, fier, cobalt, staniu, titan, zirconiu sau de amine şi hidroxizi cuaternari de amoniu.

— *Întărirea Imurilor pe bază de materiale pelieulogene ca*, *re conţin grupe funcţionale reactive* se poate realiza *prin reticulare în prezenţa agenţilor de întărire*. De exemplu aminele şi amidele sunt folosite frecvent la întărirea la rece, rapidă a lacurilor epoxidice.

4.6.2. Aplicaţiile materialelor plastice la confecţionarea utilajelor

Materialele plastice combină greutatea specifică redusă cu calităţile de izolare fonică şi termică. Numeroase materiale plastice au *rezistenţă mare la tracţiune*, *forfecare*, *şoc şi duritate mare*. Spre deosebire de materialele tradiţionale ele prezintă avantajul că *profilul*, *culoarea şi finisarea produsului finit se obţine în timpul operaţiilor de formare*.

Aceste calităţi permit folosirea materialelor plastice în

construcţia utilajelor chimice.

Apariţia materialelor plastice armate în dezvoltarea tehnico-economică contemporană permite nu numai înlocuirea materialelor tradiţionale de construcţie dar şi crearea unui sortiment larg, cu posibilităţi noi pentru proiectare. În cele ce urmează se vor trata câteva din utilizările uzuale şi recente ale materialelor plastice în construcţia utilajului chimie.

Conductele rezistente la coroziunea apei şi agenţilor agresivi lichizi şi gazoşi, la presiuni de regim până la 10 at pot fi confecţionate din policlorura de vinii rigidă, din polietilenă şi polipropilenă.

Pentru presiunile de regim mai mari de 10 at se folosesc conducte şi ţevi din răşini epoxidice turnate sau din poliesteri armaţi cu fibre sau ţesături de sticlă.

Din această categorie fac parte şi tuburile construite din materialul românesc ROPAFS, pe bază de poliester nesaturat cu umplutură minerală (cuarţ de diferite granulaţii) şi armat cu fibre de sticlă şi fibre sintetice. Utilizarea tuburilor ROPAFS este recomandată în toate cazurile în care se cere soluţionarea agresivităţii chimice interne şi a mediului exterior şi o etanşeitate perfectă în timp. Rigiditatea mare combinată cu flexibilitatea permite acestui material să preia deformaţii mari, astfel încât să nu se atingă valorile critice ale solicitărilor mecanice care duc la fisurare.

Folosirea materialelor plastice armate este avantajoasă şi pentru canalele de evacuare ale gazelor agresive, unde există pericolul de aprindere a amestecului gazos-aer. Aceste materiale se fisurează la temperaturi şi presiuni mai mici decât cele care corespund combustiei, evitându-se astfel explozia.

Politetrafl nor etilena (teflonul) ocupă un loc important în construcţia conductelor. Ele sunt superioare conductelor metalice prin rezistenţa la coroziune în aproape majoritatea mediilor agresive şi prin durata mare de funcţionare. Ele sunt competitive cu conductele ceramice datorită elasticităţii şi rezistenţei mult mai bune. Dificultăţile de execuţie ale conductelor impune însă limitarea

lungimii lor. Datorită costului ridicat folosirea conductelor de teflon este actual recomandată la trasee mai reduse şi numai acolo unde condiţiile de exploatare o cer.

Recipientele confecţionate din materiale plastice armate cu fibre şi ţesături de sticlă sunt competitive cu recipientele metalice cauciucate şi cu cele construite din oţeluri inoxidabile. Finisarea şi întreţinerea lor este mult simplificată în comparaţie cu recipientele metalice.

Utilizarea lor prezintă însă unele limite legate de încărcarea electrostatică mare, care poate duce la incendii, în cazurile în care nu s-au luat măsurile corespunzătoare de antistatizare. Un alt dezavantaj, sensibilitatea la atacul microorganismelor impune precauţii legate de aditivarea cu agenţi bacteriostatici.

Confecţionarea rezervoarelor subterane ridică probleme speciale, datorate atacului chimic intern şi extern şi solicitărilor mecanice superioare. Ele necesită o finisare exterioară cu poliesteri întăriţi cu ţesături de armare speciale, care micşorează pericolul de fisurare.

Reactoarele chimice pot fi construite din răşini fenolformaldehidice cu umplutură de azbest sau de grafit, din policlorură de vinii clorurată, din polietilenă, polipropilenă sau poliesteri armaţi cu fibre sau ţesături de sticlă. Unele soluţii constructive propun consolidarea reactoarelor cu cercuri de oţel acoperite cu straturi protectoare de răşini stratificate.

Piesele de pompă sunt confecţionate din materiale plastice cu stabilitate chimică superioară. În acest scop se folosesc răşini fenolformaldehidice stratificate cu ţesături textile sau de azbest, răşini fenolformaldehidice cu umplutură de grafit sau azbest, răşini epoxidice de turnare, polietilene de densitate mare şi teflon. De exemplu pompele centrifuge cu piese confecţionate din polietilenă rezistă la agenţii alcalini de orice concentraţie. Pompele cu corpul confecţionat din politetrafluoretilenă şi cu membranele elastice din elastomer fluorurat sau cloroprenic rezistă la coroziune în condiţii de temperaturi înalte, la aproape toate mediile agresive.

4.6.3. Cauciuc natural şi sintetic

Cauciucul este materia primă esenţială pentru dezvoltarea economiei naţionale. Cererile mari de cauciuc au depăşit cu mult producţia cauciucului natural, stimulând fabricarea *elastomerilor sintetici*, într-un sort variat, care răspunde cerinţelor impuse de tehnologiile contemporane.

În tabelul 4.10 sunt prezentate caracteristicile fizico-mecanice ale principalelor tipuri de elastomeri sintetici, în comparaţie cu cauciucul natural. Majoritatea elastomerilor prezentaţi în tabel sunt fabricaţi în ţară. Stabilitatea chimică a elastomerilor este indicată în anexa 5.

Cauciucul natural se obţine prin coagularea sau precipitarea latexului provenit din diferite specii de plante din ţările tropicale şi

TABELUL 4.10

Proprietăţi mecanice o/e *vulcanizotelor pe baza de elastomeri*

Tip de cauciuc	*Rezistenţa la rupere*, kgf/cm^2	*Modulul la* 300 %, kgf/cm^2	*Alungire la rupere*. °/O	*Duritate* ore. °Sh
Natural	! ! 330	29	740	36
Poliizoprenie 1	290	10	120 0	
Stirenic2	262	148	430	67
Is itrilic	2205	100	390	69
Butilic3	130	26°	260 – 540	58 – 70
Policloropre nic	1905	85	680	62
Fluorurat4	230	356	320	68
Metil vinilsiliconic	75		300	60

1 – obţinut cu catalizator stereospecific butil-litiu; *2* – obţinut în emulsie la rece şarjat cu negru de fum; *3* – grad de nesaturare 1, 5% mol; *4* – copolimeri cu fluorură de vinillden şarjat cu negru de

fum; 5 – rezistenţa la tracţiune; *fi* – alungire la 100%.

ecuatoriale din Asia, Africa, America de Sud, în special din arborele Hevea Braziliensis. Coagularea cauciucului se realizează catalitic, prin răcirea la temperaturi sub – 15°O sau electrolitic. Prin prelucrarea produsului coagulat se obţin foile afumate şi crepul.

Cauciucul natural este un compus macromolecular, în care unitatea structurală este izoprenul şi care are masa moleculară medie de.2-I05 – 3 – 10 e.

Concurenţa puternică dintre cauciucul natural şi cauciucul sintetic a impus atât ameliorarea tehnicii de recoltare, cât şi modificarea proprietăţilor prin folosire de ingrediente şi prin reacţii chimice de clorurare, oxidare parţială şi ciclizare. Clorcauciucul natural cu un conţinut de aproximativ 68% clor este foarte rezistent la acţiunea luminii şi flăcării şi un bun izolator termic. Datorită rezistenţei chimice remarcabile se utilizează la fabricarea lacurilor şi vopselelor şi la acoperirea suprafeţelor care necesită rezistenţă la coroziune şi foc.

Cauciucul parţial oxidat este foarte rezistent la agenţii chimici şi la îmbătrânire. Cauciucul ciclizat, datorită rezistenţei chimice şi aderenţei bune la metal se foloseşte la fabricarea lacurilor şi la acoperiri protectoare aplicate prin cauciucare.

Elastomerii sinteliei concurează pe piaţa mondială cu cauciucul natural, datorită unor proprietăţi fizico-chimice şi tehnologice bune. În continuare se vor prezenta particularităţile fizico-cliimice ale principalelor tipuri de elastomeri sinetici.

Poliizoprenul sintetic 1.4 *cis*.

— Ha (\ /CH_2-CH_2X /0H_2).

C = CH/ \C = CH/

I I

ch3 ch3

prezintă unele proprietăţi asemănătoare cu cauciucul natural pe care îl poate înlocui într-o măsură mult mai mare decât ceilalţi elastomeri sintetici. În comparaţie cu cauciucul natural, el prezintă o rezistenţă mai slabă la abraziune, dar o comportare mai bună la solicitările ciclice de compresiune.

Polibutadiena (H2G – H.O. = CH – CHA)" s-a obţinut în sorturi cu structuri şi calităţi diferite. Polibutadiena stereoregulată prezintă o mare rezistenţă la abraziune, care însă se reduce cu scăderea conţinutului de unităţi cis 1.4 precum şi o flexibilitate bună la temperaturile foarte joase, la care majoritatea elastomerilor devin casanţi.

Copoiimerul stiren-butaâienă (cauciuc stirenic)

CH3

I

— H2C – CH = CH – CH.)" – (H2C – C) m

I

C6H5

este cel mai utilizat în industria de prelucrare. El este superior cauciucului natural prin rezistenţa la uzură, comportarea la degradarea termo-oxidativă şi prin absorbţia mică de apă, dar este inferior din punct de vedere al proprietăţilor elastice, aderenţei la metal şi stabilităţii la temperaturi joase. Cauciucul stiren-butadienic este compatibil cu celelalte tipuri de cauciuc sintetic de uz general şi cu cauciucul natural.

Copolimerul aerilonitril-buta Aienic (cauciuc nitrilic)

— H2C-HC = CH-CH2)" – (-H2C-CH) m

I

CÂT

se utilizează la obţinerea unor produse cu rezistenţă superioară la ulei, benzine şi alţi solvenţi organici şi cu permeabilitate redusă pentru gaze. Eezistenţa la uzură este cu 30 – 45% mai mare decât a elastomerilor sintetici. Stabilitatea termică este superioară cauciucului natural şi celorlalţi elastomeri sintetici (policloropren, cauciuc butii, cauciuc stirenic, cauciuc butadienic), dar este inferioară cauciucului siliconic şi cauciucului fluorurat. Are aderenţa scăzută, care îngreunează asamblarea elementelor în fază de confecţie.

CH3

I

Poliizobutilena (-H2C-C)" cu masa moleculară de 200.000 se

I

CH3

prezintă sub formă cauciucoasă, care mai are tendinţă de curgere. Se foloseşte sub formă de foi şi ca material de protecţie anticorosivă, datorită rezistenţei mari la atacul substanţelor chimice. Este sensibilă însă la acţiunea solvenţilor aromatici şi a oxigenului.

CH3

Cauciucul butilic (– H_2C-C = CH-CH_2) B (– H_2C – O) *în* este un

I I

ch8 oh3

copolimer al izobutilenei cu cantităţi miei de monomer dienic, în general izopren. Cauciucul butilic s-a obţinut din necesitatea transformării poliizobutilenei într-un elastomer vulcanizabil. Caracterul nesaturat redus (dat de numărul mic de dublo legături) îi conferă rezistenţă la agenţii chimici, la produsele petroliere, ozon, aer şi abur. Prezintă impermeabilitate redusă la medii puternic agresive.

Cauciucul butilic îşi menţine flexibilitatea până la – 73°C. Inconvenientul principal al cauciucului butilic constă în elasticitatea redusă la temperatura obişnuită.

Datorită stabilităţii chimice bune se utilizează la confecţionarea rezervoarelor şi la căptuşirea pompelor care vehiculează medii puternic agresive. Se mai foloseşte ea material amortizor de vibraţii.

Policloroprenul (-H_2C-C = CH-CH_2)" se caracterizează prin re-Oi zistenţă la acţiunea de lungă durată a agenţilor atmosferici, acizilor minerali şi organici, a produselor petroliere şi ozonului, mult superioară cauciucului natural şi prin rezistenţă la îmbătrânire. O caracteristică a cauciucului cloroprenic este rezistenţa la foc.

Poliuretanii (anexa 6) deşi recent introduşi în industrie au aplicaţii importante, datorită unor proprietăţi remarcabile ca rezistenţa mare la frecare şi la rupere şi duritate mare. Modulul de elasticitate al cauciucului uretanic are valori superioare celorlalte tipuri de elastomeri. Se remarcă rezistenţa mare la diferiţi agenţi chimici ca ozon, oxigen, produse petroliere, solvenţi organici.

E
I
Poliorganosiloxanii (cauciuc siliconic) (– Şi-o)"; R: 0H3.
!
E
— C6H5-C_3H_4F3) sunt compuşi macromoleculari liniari în care atomii de siliciu sunt legaţi prin punţi de oxigen. Masa moleculară medie a cauciucului siliconic este de aproximativ 300.000. Una din cele mai reprezentative proprietăţi a cauciucului siliconic este rezistenţa la căldura uscată (în absenţa vaporilor de apă). Pe perioade scurte de timp el poate rezista până la temperatura de 315°C fără o modificare esenţială a proprietăţilor fizico-mecanice. Pe perioade lungi de timp rezistă la temperaturi ce depăşesc 200°C, spre deosebire de cauciucurile organice vulcanizate, care rezistă în cele mai favorabile cazuri până la 120 – 140°O. Figura 4.16 prezintă modificarea unor proprietăţi mecanice ale vulcanizatelor de cauciuc siliconic la temperatura de 200°C.

Cauciucul siliconic îşi menţine flexibilitatea până la – 100°C. Această calitate tipic siliconică poate fi dobândită de alţi elastomeri numai prin adaos de plastifiant. În figura 4.17 se prezintă temperaturile limită de utilizare ale cauciucului siliconic în comparaţie cu elastomerii uzuali.

Cauciucul siliconic este rezistent la acţiunea oxigenului şi ozonului şi la abur de joasă presiune de 3 at. Prezintă dezavantajul că se gonflează în produse petroliere şi în solvenţi organici şi are o permeabilitate mare la gaze.

Cauciucurile fluorurate sunt copolimeri ai fluorurii de viniliden cu hidrocarburi total halogenate ca de exemplu hexafluor-propilenă F F F F
1 III
— H_2C-C)" (-C-C-C) m. Ele se caracterizează prin rezistenta I I I I
F F F F
foarte mare la solvenţi, acizi, baze, la agenţi atmosferici, agenţi oxidanţi, gaze industriale. Sunt impermeabile pentru aer, bioxid de

carbon, oxigen şi azot la diferite temperaturi. Sunt stabile termic până la temperaturi de-300°C.

? 2 *3*

Timp de îmbătrânire, tuni a

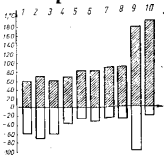


Fig. 4.17. Intervalul temperaturii de utilizare a elastomerilor:

1 – cauciuc natural; 2 – butadienic; 3 – izoprenic; 4 – stirenic; 5 – nitri Fic; *6* – cloroprenic; 7 – butilic; 8 – uretanic; 9 – siliconic; *10*-fluorurat.

1.2 *3 Timp de înbdtrânire, luni*

*120***1** *– 80* >

Un w *O 12 3*

Timp de îmbătrânme> *luni d*

Fig. 4.16. Modificarea proprietăţilor mecanice ale elastomerilor siliconici supuşi încălzirii în aer cald la 200°C: o-rezistenţa; *b* – alungirea; e – duritatea; d-elasticitate la şoc.

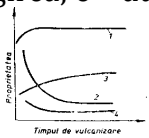


Fig. 4.18. Modificarea proprietăţilor unei compoziţii de cauciuc stirenic în funcţie de durata vulcanizării:

1 – rezistenţa la tracţiune; 2 – alungire relativă; 3 – modulul de elasticitate;

4 – deformarea remanentă.

Proprietăţile cauciucului natural şi sintetic pot fi îmbunătăţite prin vulcanizare. Aceasta constă în introducerea punţilor de reticulare între macromoleculele elastomerului. Vulcanizarea

---

[1] 2 3

Timp de imbătrînire,tuni

b

influenţează sensibil modulul de elasticitate, *alungirea relativă*, *alungirea remanentă*, *stabilitatea la gonflare* (fig. 4.18). Ba influenţează în mai mică

16 – c. 170

măsură rezistenţa la tracţiune, rezistenţa la abraziune, fragilitatea la temperatură scăzută şi permeabilitatea la gaze. La majoritatea cauciucurilor organice agentul fie vulcanizare este sulful elementar. Procesul de reticulare decurge conform ecuaţiei (4.25). Viteza procesului este mărită în prezenţa acceleratorilor de vulcanizare, care în majoritate aparţin uneia din grupele: ditiocarbamaţi, tiazoli, derivaţi de tiouree, derivaţi de triazine. Acceleratorii de vulcanizare determină caracterul punţilor de reticulare care pot fi de tipul C – S – 0,0 – S – S-O şi C – O modificând pe această cale proprietăţile fizico-mecanice ale elastomerilor.

După conţinutul de sulf introdus în elastomeri aceştia se clasifică în vulcanizate moi cu 2 – 4% S şi vulcanizate dure (ebonită) cu 30 – 50% S. Ebonită se deosebeşte de cauciuc prin elasticitatea mult mai redusă datorită saturării complete cu sulf a dublelor legături, prin duritatea mai mare, prin permeabilitate mai redusă la gaze şi prin rezistenţă mai mare la acţiunea oxigenului şi în general la îmbătrânire.

Cauciucurile silieonice, fluorurate şi poliuretanice, care nu au duble legături în catene se vulcamzează cu peroxizi, conform ecuaţiei (4.27). Pentru vulcanizarea cauciucului policloroprenic se utilizează oxizi metalici, ca de exemplu oxidul de zinc, oxidul de magneziu.

4.6.4. Compoziţii adezive

Termenul de *adeziv defineşte substanţele anorganice sau*, *organice capabile să îmbine două materiale*, *indiferent de forma lor* (pulbere, fibre, folii, corpuri cu profile diferite) *prin fixarea pe suprafaţa acestora*.

Adeziunea este explicată de un număr relativ mare de ipoteze, deseori controversate, bazate pe fenomenele de adsorbţie, difuzie şi pe efectele electrostatice, observate în procesul lipirii.

Teoriile actuale iau în considerare *interacţiunile la interfaţă*

(zona de contact între adeziv şi materialele care urmează să fie asamblate denumite suporturi), care pot fi *de tipul legăturilor inter moleculare şi legăturilor chimice*. Eolul legăturilor chimice este important în cazul compoziţiilor adezive cu întărire prin reacţii chimice. Forţele intermoleculare de tip van der Waals şi legăturile de hidrogen permit interpretarea fenomenelor de adsorbţie la substrat. În principiu se consideră că forţele de dispersie L o n ci o n între moleculele nepolare sunt suficiente pentru a permite o adeziune puternică, atunci când se asigură un contact intim între adeziv-suport. Pentru obţinerea unei lipituri optime este însă necesar ca în adeziv să se introduc» unele grupe polare capabile să participe la formarea forţelor de orientare şi a punţilor de hidrogen.

Pentru îmbinarea prin lipire se folosesc compoziţii adezive lichide sau cu consistenţa de paste şi benzi autoadezive sensibile la presare.

Întărirea adezivilor se efectuează la rece, prin evaporarea solventului şi prin reacţii chimice în prezenţa agenţilor de întărire şi la cald, în general prin reacţii chimice. Pa măsură ce adezivul se întăreşte şi se usucă formând o peliculă, se produce o contracţie de volum care poate genera în lipitură tensiuni interne sau chiar fisuri.

Mărimea tensiunilor interne depinde de diferenţa dintre coeficienţii de dilatare termică a adezivului şi substraturilor, de grosimea şi uniformitatea peliculei de adeziv, de îmbătrânirea lentă sau mai rapidă a adezivului în condiţiile de exploatare.

Rezistenţa lipiturii este *condiţionată de compoziţia chimică a adezivului şi de natura şi starea suprafeţei substratului*.

La prepararea compoziţiilor adezive se foloseşte un sortiment larg de substanţe cu calităţi adezive, care în ultimul deceniu cuprinde în special derivaţii cauciucului natural, cauciucurile sintetice şi polimerii. Pentru îmbunătăţirea calităţii lipiturilor şi comportării, la aplicare se folosesc diferite ingrediente ca plastifianţi, diluanţi, agenţi de întărire, agenţi de vulcanizare, substanţe care măresc lipiciozitatea şi stabilizatori pentru prevenirea îmbătrânirii. În cele ce urmează se vor prezenta principalele tipuri de adezivi, recomandându-se cei preparaţi în ţară

sau cu perspective de integrare apropiată în industria de sinteză, precum şi noutăţile de ultima oră din acest domeniu.

Adezivii pe bază de soluţii şi dispersii apoase (latexuri) de cauciuc natural şi sintetic au un larg domeniu de aplicare, atât în forma vulcanizabilă cât şi nevulcanizabilă. La prepararea lor se foloseşte cauciucul natural şi derivaţii săi, clorcauciucul, cauciucul oxidat şi ciclizat şi cauciucurile sintetice. În tabelul 4.11 se prezintă comparativ caracteristicile adezivilor pe baza de soluţii de elastomeri. Se observă capacitatea mare de adeziune şi rezistenţa mare a lipiturilor realizate cu adezivi pe bază de cauciuc policloroprenic. Când îmbinarea adezivă este utilizată în regim de temperatură înaltă, pelicula adezivă trebuie să fie vulcanizata la cald sau la temperatura obişnuită. Vulcanizarea la rece se realizează cu amestec de litargă şi acceleratori aminici în prezenţa sulfului. Domeniul de utilizare este foarte larg cuprinzând numeroase substraturi.

TABELUL 4.11

Caracteristicile adezivilor pe bază de soluţii de elastomeri

Elaslomer	j *Adeziunea*	*Flexibilitatea*	*Alungirea*	*Rezistenţa la tempe…*	D…! *Rezistenta*: *la wm.*; *la oxidaret…* *ratura* i *ditate*
				1 1	
Cauciuc natural	j *l'B*	*FB*	*FB*	*M*	*M*	*B*
Cauciuc cloroprenic	*FB*	*FB*	*FB*	*FB*	*B*	*B*
Cauciuc stirenic	*M*	*M*	*M*	*M*	*M*	*FB*
Cauciuc nitrilic	*FB*	*M*	*M*	*FB*	*B*	*B*
Cauciuc butilic	*M*	*M*	*B*	*S*	*FB*	*B*
Cauciuc siliconic	*FB*	*FB*	*B*	*FB*	*FB*	*B*

l'B – *B* – *M* – *S* –
foarte bună; bună; satisfăcătoare; slabă

Adezivul pe baza de cauciuc nitrilic datorită polarităţii ridicate a macromoleculelor au o adeziune foarte bună la materialele polare, ceea ce lărgeşte considerabil domeniile de utilizare.

Proprietăţi remarcabile prezintă adezivii pe bază de *elastomeri* sau *răşini siliconice*. Peliculele adezive îşi menţin proprietăţile elastice într-un interval foarte larg de temperatură (-75... – f 250°O). Pentru obţinerea adezivilor care pot fi folosiţi la temperaturi până la 800°C se folosesc compoziţii formate din polifenilsiloxani cu oxizi de bor, fosfor, crom sau siliciu. Adezivii giloxanici care conţin carborund CSI, pot fi folosiţi la 800°C şi sub solicitări dinamice. Adezivii siliconici datorită adeziunii bune la diferite materiale polare şi nepolare se recomandă la îmbinarea materialelor de natură diferită sau de acelaşi tip, ca metale, produse ceramice, sticlă, materiale plastice, azbest, mică, în condiţii nefavorabile de temperatură. Adezivii cianoet.il (sau propil) siliconici, caracterizaţi printr-un domeniu larg de temperatură, în care îşi menţin elasticitatea se folosesc la lipirea metalelor între ele şi a materialelor plastice pe metale.

Adezivi pe bază de răşini termoreactive reprezintă o varietate largă de compoziţii cu întărire la rece sau la cald, prin reacţii chimice de reticulare.

Adezivii finolici sunt aplicaţi la lipirea metalelor, sticlei, materialelor plastice, la încleierea fibrelor de sticlă şi pulberilor abrazive.

Peliculele adezive obţinute cu soluţii apoase sau neapoa.se de *rezoli* au stabilitate termică mare, rezistând până la 280°C şi o rezistenţă la forfecare foarte mare. Lipsa lor de elasticitate a fost corectată prin folosirea răşinilor fenolice modificate cu poliacetali vinilici, cauciuc, compuşi epoxidici, poliamide.

Prin modificarea răşinii fenolice cu *cauciuc* se obţin pelicule elastice de adeziv, care rezistă continuu la variaţii de temperatură cuprinse între – 60 şi – + – 200°C şi care sunt stabile la agenţii

chimici. Aceşti adezivi se utilizează pentru lipirea metalelor şi aliajelor „materialelor plastice pe metal, lemn, sticlă.

Adezivii pe bază de răşini epoxidice sunt din ce în ce mai mult utilizaţi în diferitele domenii industriale, datorită unor proprietăţi remarcabile. Ele au o adeziune superioară la numeroase suporturi ca oţel, aluminiu, materiale ceramice, sticlă etc., datorată grupelor polare, nu conţin solvenţi, produc contracţii foarte mici la întărire, dau lipituri rezistente şi sunt stabile la apă şi solvenţi. Deoarece peliculele adezivilor epoxidici nu sunt elastice, pentru înlăturarea acestui neajuns se folosesc plastifianţi sau se modifică răşina epoxidică cu poliamide sau cu siliconi. Datorită reactivităţii chimice mari răşinile epoxidice pot fi modificate cu uşurinţă, lărgindu-se astfel gama sorturilor existente şi domeniile de utilizare.

Întărirea la cald a adezivilor epoxidici se poate realiza prin polimerizarea grupelor epoxidice în prezenţă de catalizatori sau prin reacţii ale grupelor epoxidice cu agenţi de întărire, ca de exemplu anhidridele acizilor dicarboxilici (ca de exemplu anhidrida maleică), diciandiamidă, uree etc. în ultimul caz întărirea se face la temperaturi de 150 – 180°C. Pentru a micşora timpul de întărire, lipirea se poate realiza la presiuni de 0,5 – 1, O kgf/cm^2.

Întărirea la temperatura ambiantă se produce cu ajutorul agenţilor de întărire care conţin atomi de hidrogen reactivi ca de exemplu amine alifatice, care reacţionează cu grupele epoxidice din adeziv.

Adezivii pe bază de metilolpoliamide se întăresc prin reticulare, fie la temperaturi înalte, în prezenţă de acizi dicarboxilici, fie la temperatura ambiantă. Metilolpoliamidele şi alte tipuri de poliamide reactive reacţionează cu răşinile epoxidice formând compoziţii cu adeziune excepţională faţă de metale, aliaje, sticla şi diferite materiale plastice şi cu elasticitate superioară a peliculelor.

Adezivii pe bază (le polimeri vinilici (-H_2C-CH)" E: – OH.

I

E

— CI – OCOCHG – $COOC_2$H5 constituie o gamă foarte largă, cu multiple aplicaţii în tehnică. S-au fabricat adezivi cu întărire prin

evaporarea solventului, sau prin reacţii de reticulare, şi polimerizare.

Adezivii pe baza polimerului şi copolimerilor acetatului de vinii se folosesc sub forma de soluţii în solvenţi volatili, de emulsii apoase, de soluţii în dizolvanţi reactivi mono meri, care polimerizează în prezenţă de iniţiator şi sub formă de benzi adezive. Prezintă adeziune bună faţă de sticlă, materiale abrazive, ţesături textile şi faţă de uncie metale.

Adezivii pe bază de alcool polivinilic modificaţi cu răşini fenolice sau epoxidice prezintă o adeziune foarte bună la metale. Adezivii pe bază de poliacetali vinilici aplicaţi sub formă de soluţii, emulsii apoase, paste se folosesc pentru lipirea metalelor, sticlei şi produselor ceramice.

O largă dezvoltare cunoaşte industria de sinteză a adezivilor fabricaţi pe bază de polimeri şi copolimeri multicomponenţi acrilici. Polimerii acrilici şi metaerilici se utilizează la obţinerea soluţiilor adezive cu întărire prin evaporarea solventului. Monomerii acrilici, parţial polimerizaţi, în amestec cu iniţiatorul şi deseori cu un alt compus macromolecular formează compozrţii adeziv cu întărire prin polimerizare la temperatura obişnuită. Umi dintre aceşti adezivi au o rezistenţă mare la smulgere de 150 kgf/cm^2 la asamblările metal-metal, ceea ce recomandă utilizarea lor în confecţionare utilajului industrial.

O nouă clasă de adezivi sintetici o constituie *esterii cianacrilici* (tabelul 4.12). Ei au o viteză foarte mare de întărire la temperatura ambiantă. Întărirea decurge fără catalizator, în prezenţa urmelor de apă, de alcool şi a bazelor foarte slabe. De exemplu cianacrilatul de metil aplicat în pelicula foarte subţire pe materialele care urmează să fie îmbinate se întăreşte prin polimerizare, la temperatura camerei, sub acţiunea umidităţii atmosferice. La suporturile cu reacţie alcalină, ca de exemplu sticla sau unele produse ceramice întărirea are loc în 10 – 30 secunde. îmbinările obţinute sunt foarte rezistente şi se realizează pe materiale foarte diferite. De exemplu la îmbinarea oţeloţel, rezistenţa la smulgere este de 140 kgf/cm^2, după două ore şi continuă să crească în timp.

Răşinile adezive anaerobe constituie o nonă clasă de adezivi cu întărire la rece cu calităţi speciale. Ele au la bază fie glicidil acrilaţii sau metacrilaţii, fie diesterii polietilen glicolilor cu acizii acrilici sau metaerilici (tabelul 4.12). Eăşinile sunt în stare lichidă în contact cu

TABELUL 4.12

Monomeri aplicaţi la obţinerea noilor tipuri de adezivi cu calităţi speciale

Denumire	*Formula chimicii*
Cianacrilat (le metil	CN cn2 = e i COOCH.
Glicidil-metacrilat	ch3 H, C = C-COO – CH – CH – CH* O/
Diesteri ai dietilen gHeolului cu acid metacrilic	ch3 ch3 1 1 hsc = e c-ch” 1 1 CO – 0 – CH – CIâ2 – O-CH. – CH – 0 – CO

oxigenul atmosferic dar polimerizează rapid la îndepărtarea acestuia.

Introdusă între materialele care urmează să fie îmbinate, astfel ca toate spaţiile să fie total umplute pentru îndepărtarea aerului, monomeru 1 polimerizează în timp, de la 30 minute până la 24 ore, în funcţie de natura substratului, aderând la neregularităţile suprafeţelor.

În cazul îmbinării materialelor metalice care conţin Cu, Co şi Mn cu efect catalitic, viteza de întărire este mărita. În cazul suprafeţelor metalice zincate sau cadmiate, întărirea este mult încetinită şi se impune folosirea acceleratorilor de întărire. Eezistenţa îmbinărilor metalice realizate poate atinge în unele cazuri 350 – 400 kgf/ cm^2. îmbinările rezistă în condiţii de agresivitate chimică ridicată, la variaţii de temperatură între – 60 şi + 200°C. Ele

se pot realiza între materiale diferite ca: metale şi aliaje, sticlă, produse ceramice şi majoritatea materialelor plastice. La temperaturi peste 250°C pelicula de adeziv se înmoaie, ceea ce avantajează o demontare rapidă a ansamblului.

Datorită avantajelor deosebite pe care le prezintă, adezivii anaerobi deschid perspective noi în montarea pieselor metalice. Ei pot fi aplicaţi pentru blocarea diferitelor tipuri de şuruburi asigurând o îmbinare perfect rezistentă la şocuri şi vibraţii, ceea ce face inutilă aplicarea piuliţelor crenelate sau a altor sisteme uzuale de siguranţă. Ei se mai pot recomanda pentru fixarea pieselor cilindrice supuse la sarcini axiale şi radiale, ca de exemplu elicele de ventilator sau rotoarele.

5.

LUBRIFIANŢI

5.1. Noţiuni generale despre frecare şi ungere

La deplasarea relativă a doua corpuri solide în contact apare o rezistenţă care se opune mişcării numită forţă de frecare. În cazul contactului nemijlocit a celor două suprafeţe solide în mişcare, frecarea este uscată. Pentru mişcarea relativă de alunecare a suprafeţelor metalice în contact direct, forţa de frecare uscată este descrisă de relaţia:

$$F_a = A + fP, \quad (5.1)$$

s-a notat cu: *Fa* – forţa de frecare uscată la alunecare, *A* – constanta de gripaj care depinde de natura suprafeţelor în contact; *f* – coeficientul de frecare la alunecare, care depinde de gradul de finisare şi de natura suprafeţelor în mişcare; *P* – forţa de reacţiune normală la suprafaţă.

Pentru mişcarea relativă de rostogolire a suprafeţelor în contact nemijlocit, forţa de frecare este descrisă de relaţia:

$$Fi = \frac{K}{r} P$$

S-a notat cu: Fi – forţa de frecare uscată la rostogolire; *K* – coeficientul de frecare prin rostogolire; *P* – forţa de reacţiune care

apare la deplasarea unei role deformabile pe o suprafaţă rigidă; rraza rolei.

Coeficienţii de frecare uscată au valori mari. De exemplu, în cazul frecării prin alunecare a suprafeţelor de oţel în contact, coeficientul de frecare uscată are valoarea 0,35 – 1, 2, iar pentru suprafeţele de oţel şi fonta în contact are valoarea 0,6 – 1, 18.

Frecarea poate fi redusă prin separarea suprafeţelor în mişcare printr-un film subţire de lubrifiant. Procesul se numeşte *lubrificaţie sau ungere* şi se poate realiza *în regim fluid*, *limită şi mixt*.

Lubrificaţia fluidă se realizează prin separarea perfectă a suprafeţelor solide în frecare printr-o peliculă de lubrifiant continuă şi subţire. Aceasta este formată din straturile marginale de molecule adsorbite la suprafeţele solide în mişcare şi de o zonă centrala de molecule libere.

Forţa de frecare fluidă în regim de curgere laminar este descrisa de relaţia:

$$F = \frac{\eta v S}{h}$$

În care: – q este vâscozitatea dinamică a uleiului; v – viteza relativă de deplasare a suprafeţelor solide; 8 – suprafaţa de contact –,» straturilor în mişcare; h – grosimea peliculei de lubrifiant. Din relaţia (5.3) rezultă că frecarea fluidă depinde în mod preponderent de caracteristica de curgere a fluidului şi anume de vâscozitate. Coeficientul de frecare fluidă variază între 0,0001 şi 0,04.

Lubrificaţia în regim limită se realizează prin separarea suprafeţelor solide în mişcare printr-o peliculă de lubrifiant continuă şi foarte subţire. Grosimea totală a peliculei este egală cu suma grosimilor straturilor de molecule adsorbite la suprafeţele solide, grosimea zonei cercetate fiind nulă. În aceste condiţii frecarea depinde de interacţiunile lubrifiant-suprafaţa solidă, determinate de compoziţia chimică-a lubrifiantului şi de natura şi starea suprafeţei solide.

Frecarea în regim mixt reprezintă un regim tranzitoriu, în care se pot petrece simultan contactul direct al asperităţilor suprafeţelor solide, ungerea fluidă şi ungerea la limită. Pelicula de lubrifiant este continuă, dar de grosime variabilă.

Lubrifianţii sunt substanţe gazoase, lichide şi solide care în afară de funcţia de ungere mai îndeplinesc următoarele funcţiuni:

— Previn griparea suprafeţelor solide;

— Elimină căldura dezvoltată prin frecare;

— Curăţă suprafeţele solide de impurităţile în suspensie (praf „pulberi metalice, pulberi anorganice şi organice);

— Contribuie la asigurarea protecţiei anticorosive a suprafeţelor metalice în perioada de funcţionare şi de neutralizare.

Diversitatea condiţiilor de exploatare din industrie impune folosirea unei game foarte largi de lubrifianţi pentru ungerea turbinelor, compresoarelor, pompelor de vid, calandrelor etc.

Lubrifianţii lichizi, utilizaţi preponderent în prezent se clasifică în uleiuri (produse fluide la temperatura ambiantă) şi unsori (produse semifluide, vâscoase, cu diferite grade de consistenţa la temperatura ambiantă).

Pentru cazurile speciale de ungere a mecanismelor exploatate în condiţiile expunerii la radiaţii, la vid înaintat, în regim termic înalt sau la solicitări dinamice mari se folosesc lubrifianţi solizi. Din această categorie fac parte substanţele cu structura lamelară (grafit, bisulfură de molibden şi bisulfură de wolfram), care asigură ungerea prin alunecarea planurilor reticulare în direcţia de clivare. Ca lubrifianţi solizi se mai folosesc unele săpunuri şi grăsimi, straturi subţiri metalice (de exemplu de indiu) şi recent, pelicule subţiri ale unor polimeri ca de exemplu politetrafluoretilena, răşini siliconice.

5.2. Fabricarea uleiurilor lubrifiante

Uleiurile de provenienţă petrolieră (*uleiuri minerale*) se obţin prin *distilarea în vid a păcurii* (reziduul rămas la distilarea ţiţeiului la presiune atmosferică). Uleiul rezultat la distilarea păcurii conţine sub formă de impurităţi anumiţi compuşi chimici care influenţează defavorabil calitatea lor. Pentru eliminarea acestora, uleiurile brute se prelucrează prin metode fizice şi chimice.

Prelucrarea fizică a uleiurilor brute constă în *dezasfaltarea*, *deparafinarea* şi *eliminarea impurităţilor colorate*, prin procedee de adsorbţie şi extracţie cu solvenţi selectivi.

Deparafinarea constă în îndepărtarea hidrocarburilor

parafinice şi izoparafinice superioare, cristalizabile care formează parafina şi cecezina, prin extracţie cu solvenţi selectivi ca de exemplu, amestecul format din alcool şi eter sau amestecul de metiletilcetonă cu benzen şi toluen prin răcire, urmată de filtrarea cristalelor formate.

Dezasfaltarea constă în eliminarea hidrocarburilor aromatice polinucleare, care formează componentele principale ale asfaltului, prin precipitare cu propan sau cu eter de petrol, prin dizolvare selectivă cu fenol, prin extracţie cu furfurol sau prin adsorbţie pe silicagel.

Eliminarea substanţelor colorate, în majoritatea răşini, se realizează prin adsorbţia pe pământuri decolorante (bentonite naturale sau activate), sau cu adsorbanţi sintetici (ca de exemplu zeoliţi sintetici).

Prelucrarea chimică a fracţiunilor brute de ulei se realizează prin rafinare şi hidrofinare. Eafinarea cu baze anorganice, de obicei soluţii concentrate de hidroxul de sodiu se execută pentru înlăturarea substanţelor cu caracter acid, care impurifică uleiul, ca de exemplu acizi naftenici, acizi graşi, fenoli, hidrogen sulfurat.

Rafinarea cu acid sulfuric se aplică pentru îndepărtarea din uleiul brut a substanţelor cu caracter bazic, ca de exemplu compuşi organici cu azot (baze piridinice, chmolinice etc.) a răşinilor şi asfaltenelor.

Hidrofinarea constă în hidrogenerarea uşoară, catalitică a uleiului brut la 320 – 380°C şi 30 – 60 at, pentru îndepărtarea hidrocarburilor nesaturate, instabile, care se *pot* oxida sau polimeriza uşor înrăutăţind calitatea uleiului. Prin hidrofi n-are se mai elimină compuşii care conţin sulf, oxigen şi azot. Drept catalizator se utilizează sulfuri şi oxizi ai metalelor tranziţional1. ca ne exemplu, oxizi de cobalt sau de molibden.

Uleiurile minerale rafinate sunt amestecuri de hidrocarburi parafinice, naftenice, aromatice şi mixte cu mase moleculare mari. Hidrocarburile mixte sunt de tip alchil-naftenic, alchil-aromatic sau alchilnafteno-aromatic, alcătuite din catene parafinice lungi normale sau ramificate legate de cicluri naftenice şi aromatice izolate sau

condensate. Compoziţia chimică a uleiului depinde de natura ţiţeiului din care provine şi de procedeele de prelucrare fizică şi chimica aplicate (tabelul o. l).

TABELUL 5.1

Compoziţia uleiului brut provenit din ţâţei neparafinos românesc şi a uleiului finit

Compoziţia chimică	*Distilat brut.* *	*Ulei finit prelucrat prin*		
		hidrofinare. *	*rafinare acidă,* o/O	*extracţie cu furfurol.* O/O
Hidrocarburi saturate, parafinice şi naftenice	62,9	64,8	72,O	76,6
Hidrocarburi aromatice	34,4	33,1	26,9	22,3
Răşini	1,6	0,6	0,6	0,5
Pierderi	1,1	1,5	0,5	0,6

Pe lângă hidrocarburi, uleiul finit mai conţine compuşi cu oxigen, azot şi sulf, în cantităţi foarte mici. Concentraţia lor maximă admisă este reglementată de standardele de calitate, astfel ca să nu influenţeze defavorabil calitatea uleiului. În tabelul 5.2 este prezentat efectul hidrofinării şi rafinării cu acid sulfuric asupra compuşilor cu sulf şi cu azot bazic din idei.

Uleiurile provenite din gudroanele de cărbune şi de şist se obţin prin procedee de *cracare* şi de hidrogenateurmate de *rafinare* prin procedeele folosite la uleiurile minerale. Produsele obţinute sunt asemănătoare uleiurilor minerale, dar au calităţi inferioare acestora.

Prin alchilare cu propenă a fracţiunilor de hidrocarburi

aromatice provenite de la distilarea gudroanelor de cărbune se obţin uleiuri lubrifiante cu randamente mari. Ele au proprietăţi de curgere bune. La un conţinut mare de hidrocarburi aromatice ele prezintă rezistenţă la radiaţiile ionizante.

Rezervele mondiale limitate de petrol şi cantităţile mari de lubrifianţi lichizi folosiţi în industrie şi transport deschid perspective noi valorificării gudronului de cărbune şi şist pentru obţinerea uleiurilor de calitate.

Uleiurile sintetice se obţin prin *sinteză organică* într-o gamă foarte variata care răspunde unor înalte exigenţe. La fabricarea uleiurilor esterice materia primă folosită constă în alcooli alifatici cu catene lungi, glicoli şi glicerină, precum şi acizi dicarboxilici ca acidul ftalic, sebacic, adipic etc.

Fabricarea uleiurilor pe bază de compuşi macromoleculari liniari se realizează prin reacţii de *policondensare* (uleiuri polialchilenoxidice, siliconice), polimerizare şi copolimerizare (poliizobutilenă, policlortrifluoretilena). Reacţiile sunt astfel conduse încât să se obţină catene neramificate şi cu valori ale maselor moleculare de ordinul 103 – 104.

5.3. Proprietăţi fizico-chimice şi de exploatare ale lubrifianţilor lichizi. Aditivi

Uleiurile folosite la ungerea pieselor şi mecanismelor în mişcare trebuie să prezinte anumiţi *indici de calitate*. Cele mai semnificative proprietăţi ale lubrifianţilor lichizi sunt:

— *Proprietăţi lubrifiante şi de ungere* (onctuozitate şi vâscozitate, început de cristalizare, congelare);

— *Proprietăţi legate de comportarea la temperaturi mari* (inflamabilitate, aprindere, stabilitate termică, conductibilitate termica);

— *Proprietăţi legate de stabilitatea la oxidare. de acţiunea corozivă şi de puritate* (alcalinitate, aciditate, conţinutul compuşilor cu sulf, cifra de saponificare, cenuşă, impurităţi mecanice);

— *Proprietăţi tensioactive* (tensiune superficială, tensiune interfacială, spumare);

— *Proprietăţi electrice* (constanta dielectrică, pierderi în

dielectric, încărcare electrostatică);

— *Proprietăţi optice* (culoare, fluorescentă, indice de refracţie).

Caracteristicile fizico-chimice şi de exploatare ale uleiurilor lubrifiante depind de compoziţia chimică şi pot fi îmbunătăţite prin aditivare. Denumirea de aditiv corespunde substanţelor care se adaugă în uleiuri în cantităţi mici pentru a ameliora una sau mai multe caracteristici sau pentru a le conferi proprietăţi noi.

5.3.1. Proprietăţi lubrifiante şi de curgere

Onctuozitatea, sau *capacitatea de ungere* este proprietatea lubrifianţilor de a *adera la suprafeţele metalice în mişcare formând o peliculă continuă şi subţite* în scopul evitării frecării uscate. Forinarea peliculei de lubrifiant este rezultatul fenomenelor de adsorbţie şi chemosorbţie. Între metal şi moleculele lubrifiantului, polare sau cu polarităţi induse, sub acţiunea câmpului electric de la suprafaţa metalică se stabilesc forţe van der Waa Js. Concomitent, datorită nesaturării caracteristice legăturilor ////////////////// //////// metalice există tendinţa de for

99999999 9 999999 mare a unor legături chimice

666 6.66066666 *6662* puternice între metal şi molecu

99999 999 99 99 990 lele chemosorbite de lubrifiant.

00

*00" w".

Q – 00 – *3* perpendicular pe metal şi cu

— 00 – qq catenele hidrocarbonate spre îiiijiii interiorul peliculei formând un

000006660006666 *2*... strat monomolecular (fig. 5.1).

9999?? 999 99 99 99 Stratul limită flexibil şi mobil

6666666666666 66 es! L alcătuit, din! mul, T mai multe şiruri de molecule dispuse paralel între ele. Grosimea stra

„SÂSS, că*" * «mită depi Me de potailimită; *3*-regiunea de orientare a molecutatea moleculelor de lubrifiant şi leior libere. poate atinge 100 – 200 A. Între straturile limită există o zonă de orientare a moleculelor libere în timpul deplasării suprafeţelor metalice. La deplasarea suprafeţelor metalice, frecarea se produce la marginea inferioară a straturilor limită, ceea ce micşorează sensibil

coeficientul de frecare.

În prezent nu există nicio relaţie matematică care să definească cantitativ onctuozitatea. Determinarea ei se face experimental pe maşini, prin stabilirea condiţiilor la care apare uzura şi griparea (solicitarea mecanică, temperatură, viteză).

Capacitatea de ungere a uleiurilor poate fi îmbunătăţită prin folosirea de *aditivi de onctuozitate* şi de *aditivi antigripanţi*, în cantităţi de 0,1 – 1%. Din prima categorie fac parte compuşii organici cu grupe puternic polare ca de exemplu acizi graşi (oleic, stearic), grăsimi animale şi vegetale, esteri (palmitat de etil), săpunuri metalice şi unele amine alifatice. Din a doua categorie fac parte compuşii organici cu fosfor şi sulf care aderă la suprafeţele metalice prin cheinosorbţie. Acţiunea acestora se manifestă numai peste o anumită valoare critică a temperaturii.

Calităţile de ungere ale uleiurilor la temperaturi mari pot fi îmbunătăţite prin adăugarea de lubrifianţi solizi cu structura lameiară, ca de exemplu grafit sau bisulfură de molibden MOS2. Aceştia se introduc sub formă de suspensie, în general în cantitate până la 10%.

Vâscozitatea este o proprietate esenţială pentru uleiuri care *condiţionează capacitatea deformare a peliculei fluide* între suprafeţele metalice în mişcare. *Vâscozitatea* prea mică a uleiului mineral nu permite peliculei să se menţină între piesele în mişcare; vâscozitatea prea mare a lubrifiantului îngreunează alimentarea cu ulei. De viseozitate depinde mărimea forţelor de frecare, viteza de curgere prin onficii şi lagăre a uleiului, pulverizarea uleiului în sistemele de ungere prin ceaţă.

Vâscozitatea reprezintă *rezistenţa la curgere*, adică frecarea internă a unui fluid care apare între moleculele sale atunci când acestea se deplasează unele faţă de altele sub acţiunea unei forţe exterioare. Vâscozitatea se exprimă în unităţi de vâscozitate dinamică – cinematică şi convenţională.

Vâscozitatea dinamică sau absolută, v), se defineşte ca rezistenţa pe care trebuie să o învingă două straturi de lichid cu suprafaţa de

1 cm^2 care se deplasează reciproc cu viteza de 1 cm/s. Unitatea de măsură în sistemul CGS este poise-ul (P) cu submultiplul uzual centipoise (1 cP = 10 – 2P).

Vâscozitatea cinematică, v, se defineşte ca raportul dintre vâscozitatea dinamică şi densitatea absolută. Unitatea de măsură este stokes-ul (St) cu submultiplul uzual centistokes-ul (1 cât = 10 – 2 St).

Unităţile convenţionale Engler, Saybold, Eedwooddenumite astfel după numele autorului aparatului în care se face determinarea nu au semnificaţie fizică directă. *Unitatea* Engler de vâscozitate este definită prin raportul dintre timpul de curgere a 200 ml ulei la temperatura dată şi timpul de curgere a aceluiaşi volum de ulei la temperatura de ’20°C, măsurate în vâscozimetrul Engler.

Vâscozitatea uleiului lubrifiant creşte cu masa moleculară a hidrocarburilor componente. La aceeaşi masă moleculară, ea creşte în ordinea hidrocarburilor: parafinice, naftenice, aromatice.

Relaţia vi’s co zi (al e – temperaţi i r a. Vâscozitatea uleiurilor lubrifiante scade cu creşterea temperaturii după o curbă. Pentru exprimarea numerică a variaţiei vâscozităţii cu temperatura s-au propui mai multe relaţii empirice, printre care se menţionează *indicele de vâscozitate I V propus de* Dean şi D a v 1 s, care este definit de relaţia:

I-v = 100 (5.4)

Vi – *Jh*

S-a notat cu: *vI*, vw şi vâscozităţile cinematice la 37, 8°C al uleiului de referinţă din seria *L* (de natură aromatică, provenite din ţiţeiurile de G u 1 f C o a’s t) cu *I-V* = 0,al uleiului de referinţă din seria *H* (de natură parafinică, provenite din ţiţeiurile de Pennsylvania) cu *I-V* = 100 şi respectiv al uleiului de testat.

Această relaţie impune condiţia ca uleiurile etalon să aibă aceeaşi vâscozitate la temperatura de 98, 9°C cu a uleiului de testat (fig. 5.2).

Indicele D e a n – D a v is nu este o proprietate cumulativa.

Pentru amestecurile de uleiuri el nu se poate calcula din valorile componentelor respective. Din acest considerent s-au

propus modificări ale indicelui de vâscozitate. *Modulul de vâscozitate M-V* este definit de relaţia următoare în care apar funcţiile aditive ale vâscozităţii, respectiv lgv:

1/. *V* = 100 (5.5)

lgvi-Igva

Variaţia vâscozităţii uleiului cu temperatura se mai poate exprima prin *cifra mscozitatedensitate*, *C-V-D* definită de relaţia:

a-r-B. = – 1° –, (6 6)

8, 202 – 0,578 lgv în care: v este vâscozitatea cinematică în cât la 50°C. Valoarea constantei este practic egala pentru uleiurile de aceeaşi provenienţă, fiind o măsură a parafinicităţii.

Ungerea în regim de temperaturi înalte sau joase necesită o variaţie mică a vâscozitaţii uleiului cu temperatura, deci valori mari ale indicelui I.*V*. Dependenţa vâscozitaţii de temperatură este funcţie de compoziţia chimică a uleiului. Astfel indicele de vâscozitate *I-V* are valori în jur de 100 sau mai mari pentru uleiurile parafinice, medii pentru uleiurile aromatice şi joase pentru uleiurile naftenice. La mecanismele componente ale sistemelor hidraulice, la pompe se folosesc uleiuri cu indice de vâscozitate de 95 – 180 –, pentru lagăre de turbine se folosesc uleiuri cu indice de vâscozitate 95 – 100.

Indicele se vâscozitate al uleiurilor minerale poate fi mărit prin *aditivare cu polimeri liniari*, cu mase moleculare cuprinse în intervalul I04 – 2, 5-I04. În acest scop se folosesc poliizobutilena –, polialchilstireni, polinietacrilaţii alcoolilor graşi superiori, polivinilbutileterul şi voltolii (tabelul 5.3).

Folosirea polimerilor liniari este condiţionată de forma macromoleculelor în soluţia de ulei. La temperaturi joase macro moleculele polimerului dispersat coloidal în ulei au forma de ghem răsucit; vâscozitatea sistemului dispers este mai mică în comparaţie cu cea a uleiului neaditivat. Prin încălzire, polimeral se dizolvă. Sub efectul solventului, macromoleculele ghem se solvatează şi se întind ceea ce duce la creşterea vâscozitaţii. În acest mod prezenţa aditivului macromolecular corectează variaţia vâscozitaţii uleiului într-un interval larg de temperatură.

În figura 5.3 se poate studia efectul poliizobutilenei asupra

vâscozităţii unui ulei mineral în domeniul temperaturilor de 100 – 150°C. Se observă ca la 150 CC vâscozitatea uleiului aditivat creşte în comparaţie cu cel fără aditiv.

În afara efectului de ameliorare al indicelui de vâscozitate aditivii polimeri mai au o acţiune de îngroşare a uleiului. Aceasta devine un inconvenient pentru uleiurile cu vâscozitate mare.

17 5.170

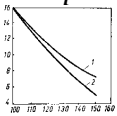
TABELUL 5.3

Aditivi pentru îmbunătăţirea indicelui de vâscozitate

Poliizobutilenă	ch3 — C-CH_2)". CH.	Oppanol Paraton Vistanex
Polialchilstiren	R — CI-I2-C)". C6H5 Radical alchilic C8-C12	Santodex
Polimetacrilaţi ai alcoolilor graşi superiori	CHI — CH_2-C)". ! COOR Radical alchilic C_4 – Cl8	Acryloid
Polivinilbutileter	— Hal – CH) b 1 OC.,!!"	Vinipol
Ulei mineral sau vegetal polimerizat sub acţiunea descărcărilor electrice		Voltoli

Polimer

Compoziţia chimică



Temperatura, °C Fig. 5.3. Influenţa poliizobutilenei asupra dependenţei de temperatură a vâscozităţii unui ulei mineral: 1 – ulei mineral aditivat: 2-ulei mineral neaditivat.

Relaţii vâscozitate-presiune. Efectul presiunii asupra vâscozităţii uleiurilor lubrifiante devine sensibil numai la presiuni mai mari de 50 kgf/cm^2. Dependenţa vâscozităţii de presiune este descrisă de relaţia:

= în

În care: *t**P* şi v) o sunt vâscozităţile dinamice ale uleiului la presiunea P, respectiv la presiunea atmosferică, iar *a* – o constantă egală cu

1, 002 – 1, 004 pentru uleiurile minerale.

O relaţie mai completă, care ţine seama şi de temperatură este de forma:

y>p = vio-<r (...) *pk*, (5.8)

În care: a (O este o funcţie de temperatură, iar *ţi-o* constantă care depinde de compoziţia chimică a uleiului. Pentru uleiuri parafinice *k<l*, pentru uleiuri naftenice *k* – 1.

Comportarea uleiului la temperaturi joase. Proprietăţile de curgere ale uleiurilor minerale la temperaturi joase pot fi apreciate din mărimea vâscozităţii şi a temperaturilor de început de cristalizare şi de congelare. *Temperatura de început de cristalizare* este definita de standardele româneşti ca temperatura la care hidrocarburile parafinice încep să se separe din ulei, sub formă de cristale. *Temperatura de congelare* este temperatura la care lubrifiantul încetează să mai curgă sub acţiunea gravitaţiei în condiţii standardizate.

Comportarea uleiului mineral la temperaturi joase depinde de compoziţia lui chimică. La răcirea uleiului parafinic, la atingerea temperaturii de început de cristalizare se separă cristalele parafinice. Apariţia fazei solide este însoţită de tulburarea uleiului. Coborând în continuare temperatura, cristalele de parafină cresc treptat înglobând întreaga masă de ulei şi are loc solidificarea lenta a uleiului, însoţită de creşterea vâscozităţii în apropiere de temperatura de congelare.

La uleiurile naftenice, care rămân omogene la temperaturi joase, solidificarea decurge într-un interval îngust de temperatură.

În condiţiile temperaturilor scăzute uleiul îşi pierde fluiditatea,

datorită creşterii mari a vâscozităţii. Alimentarea cu ulei a angrenajelor şi lagărelor în aceste condiţii este înrăutăţită.

Comportarea la temperaturi joase a uleiurilor lubrifiante *se poate îmbunătăţi prin* următoarele metode:

— *Deparafinarea totală* prin care se ajunge de obicei la temperaturi de congelare de – 18°C;

— *Aplicarea unui tratament termic* care constă în încălzirea prealabilă a uleiului în scopul distrugerii centrilor de cristalizare;

— *Folosirea aditivilor anticongelanţi*.

Aditivii anticongelanţi acţionează fie prin deparafinarea uleiului, realizată prin formarea unei pelicule fine în junii cristalelor de parafină, care le izolează de ulei, fie ca depresanţi ai punctului de congelare. Din prima categorie fac parte paragelul şi santopurul, iar din a doua acryloidul (tabelul 5.4).

Aditivi anticongelanţi pentru uleiuri minerale

TABELUL 5.4

Aditiv	*Formula structurală*	*Denumirea comercială*
Dialchilnaftalina	R = radical alchilic cu 20 – 25 atomi C	Para gel
Dialehil difenil ftalat	P – /R V-c-Ov—, îl \\ /) O! XR R = radical alchilic cu 16 atomi C	Santopur
Polimetacrilaţii alcoolilor graşi superiori	CIi3 — Hal-C) n 1 COOR R = radical alchilic cu C14-C13	Acryloid

Eficacitatea paragelului este cu atât mai mare cu cât vâscozitatea uleiului este mai mică. La uleiurile reziduale, vâscoase,

efectul paragelului este practic nul. Acţiunea anticongelanta a paragelului scade brusc în cazul uleiurilor care conţin mai mult de 3 % parafină sau 1 % cerezina. Acţiunea anticongelanta a santopurului se manifestă pentru o gamă largă de vâscozităţi şi pentru un conţinut de parafină în ulei până la 7%. Eficacitatea lui se menţine şi în cazul uleiurilor care conţin cerezine.

În cazul depresanţilor macromoleculari eficacitatea depinde de masa moleculară şi de compoziţia chimică. În tabelul 5.5 se prezintă efectul poliacrilatului şi polimetacrilatului de metil asupra scăderii temperaturii de congelare. Eezultate bune s-au obţinut şi în cazul folosirii ca anticongelant a polimetacrilatului de laurii.

Dependenţa efectului depresant al anticongelanţilor poliacrilici, de compoziţia chimică

Temperatura de congelare a uleiului neadi livat, °C	*Scăderea temperaturii la adăugarea* 1% *aditiv*	
	Polimetacrila i de metil	*Poliacrilat de metil*
	('12 C^{14}	Ci2 Ci4
13	O	O J – 23, 6

5.3.2. Stabilitatea la oxidare a uleiurilor minerale în timpul exploatării, manipulării şi transportului *uleiurile vin în contact cu oxigenul atmosferic în condiţii diferite de temperatură*. Apare astfel pericolul oxidării uleiului. Produşii de oxidare sunt nedoriţi datorită acţiunii de corodare a suprafeţelor metalice cu care vin în contact şi datorită depunerii lor pe piesele în mişcare sau în sistemul de ungere. La temperaturi mai înalte, în general peste 200°C unele depuneri se solidifică formând lacuri. În cazul motoarelor acestea pot bloca segmenţii cilindrilor perturbând funcţionarea lor normală.

Autooxidarea uleiurilor minerale este un proces radicalic care decurge conform următoarei scheme, în care s-au notat cu EH hidrocarburile componente:

Iniţierea:

EH + Q_2 → E+ HOI EH + 02 → E-O-O-H EOOH – * EO + – OH

Propagarea:

HO+ EH E* + H_2O

EO+ EH → E* + COH

E+ 02 → E-O-O-E-O-O+ EH→ E-O-OH + E (5.15)

Prin oxidare hidrocarburile din ulei se modifică cu formare de produşi oxigenaţi, care măresc aciditatea uleiului. În cazul regimului termic înalt, produşii oxigenaţi (alcooli, acizi, aldehide, cetone) participă la reacţii de polimerizare şi policondensare, formând depuneri răşinoase.

Eezistenţa la oxidare a hidrocarburilor scade în ordinea parafine, naftene, aromatice substituite. Prezenţa catenelor laterale legate la ciclurile aromatice micşorează rezistenţa la oxidare, deoarece ele formează cu uşurinţă hidroperoxizi. În hidrocarburile aromatice cu catene laterale, gruparea hidroperoxidică se formează la atomii OH sau CH_2 adiacenţi nucleului. În alchene gruparea hidroxiperoxidică intră la atomii CH_2 adiacenţi dublei legături:

O-O-H

H3 c-C-C, H_5 H_3C-HC-HC = CH_2

O-O-H

Gradul de oxidabilitate al uleiurilor se măsoară prin absorbţia oxigenului la temperaturi de peste 100°C, în prezenţă sau absenţă de catalizatori şi prin analiza produşilor de oxidare formaţi: acizi, esteri, răşini solide.

Viteza de oxidare a uleiurilor minerale creşte în prezenţa catalitică a fierului, cuprului, plumbului şi scade în prezenţa aluminiului şi nichelului (tabelul 5.6)

Viteza de oxidare creşte prin mărirea suprafeţei de contact cu aerul, de exemplu prin spumare.

Efectul temperaturii asupra vitezei de oxidare a uleiurilor minerale devine sensibil peste 50°C şi considerabil, peste 150°C (tabelul

TABELUL 5.6

Efectul catalitic al metalelor uzuale asupra vitezei de oxidare a uleiurilor minerale

Oxidabilitate, mg 02/g *ulei*

3, O
3.5
8.6 9, 3
11, 3

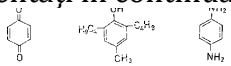
TABELUL 5.7

Dependenţa vitezei de oxidare a unui ulei mineral de temperatură

Tip de ulei cu diferite rezistente la oxidare	*Timp, în minute necesar ca 1 g ulei să absoarbă* 5 mg *oxigen la presiunea atmosferică şi temperatura de*:			
	110°C	150°C	200°C	250°C
1	0	20	5	2
2	24.000	95	25	9
3	48.000	180	55	23

Efectele degradării termooxidative a uleiului mineral se manifestă prin *închidere la culoare*, *creşterea vâscozităţii*, *apariţia acţiunii de corodare a metalelor* cu care vine în contact, *reducerea temperaturii de inflamabilitate*, *formare de depuneri*. În prezenţa apei, chiar în concentraţii mici, compuşii insolubili formaţi prin oxidare formează emulsii şi şlamuri care înfundă filtrele şi înrăutăţesc transferul căldurii de frecare.

Oxidarea uleiurilor minerale poate fi prevenită şi încetinită prin folosirea aditivilor antioxidanţi: chinone, fenoli, amine aromatice, fosfiţi şi fosfaţi organici, compuşi cu sulf, de tipul celor prezentaţi în continuare:



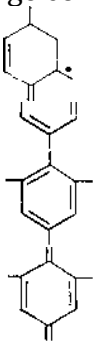
Chinonă S, *6-Dibutil-4-metilfenol p-Fenilendiamina*

[(EO) 2 P-S-S]2 Ba, B-radical alchilic

Dialchilditiofosfit de bariu

Acţiunea antioxidanţilor constă în *distrugerea radica*lilor *peroxizi* şi a *radicalilor liberi ai hidrocarburilor din ulei*. În cazul fenolilor, aminelor aromatice şi chinonei este posibila fie fixarea radicalului liber la inelul aromatic, fie cedarea unui atom de hidrogen radicalului liber, ambele cazuri determinând dezactivarea şi transformarea în produşi inactivi.

Inhibarea reacţiei de autooxidare a uleiurilor cu chinona decurge conform reacţiilor:



Antioxidanţii care conţin sulf în moleculă acţionează în general prin descompunerea peroxizilor în produşi inactivi. În cazul unui inhibitor cu formula generală în reacţia de dezactivare este:

COI + ÎN – * E-O-O-H + I-E02 + I → Produşi inactivi 264

În figura 5.4 se prezintă influenţa unui adaos de 0,018% dietil-p-fenilen diamină asupra oxidării unui ulei mineral.

Eezistenţa la oxidare termică a uleiurilor minerale creşte prin folosirea aditivilor de tipul tributil –, şi trifenil fosfat cu eficacitate mare în domeniul temperaturilor de 250 – 270°C.

5.3.3. Caracteristici legate de puritate. Efect coroziv.

Uleiurile lubrifiante trebuie să îndeplinească anumite condiţii de *puritate*. În uleiul proaspăt uzat pot exista sub formă de *suspensii şi depuneri*, *particule de praf*, *cocs*, *pulberi metalice*, rezultate prin corodarea suprafeţelor metalice şi produse ale metabolismului microorganismelor care proliferează cu uşurinţă în produsele petroliere. Prezenţa lor nu este admisă în uleiul lubrifiant deoarece înfundă canalele de ungere şi intensifică uzura prin abraziune a pieselor metalice în contact. Ele pot fi eliminate prin filtrare.

Impurificarea uleiului cu particule solide se datorează manipulării necorespunzătoare a uleiului la alimentare sau transport şi defectării filtrelor de ulei şi aer.

În ulei mai pot exista substanţe alcaline sau acide care conferă o acţiune corozivă. *Alcalinitatea şi aciditatea uleiurilor* minerale pot proveni din spălarea şi neutralizarea incompletă a uleiului după rafinarea chimică. Datorită agresivităţii chimice manifestată chiar la concentraţii foarte mici, prezenţa lor în ulei nu este admisă de standardele de calitate.

Aciditatea organică reprezintă cantitatea totală de acizi organici (naftenici şi graşi) conţinuţi în ulei. Ea poate exista în uleiul proaspăt în concentraţii a căror limită maximă este reglementată astfel ca să nu influenţeze defavorabil calitatea uleiurilor. Aciditatea organică creşte în uleiul uzat datorită oxidării. *Cifra de aciditate* este un indicator numeric al acidităţii organice care se exprima în miligrame hidroxid de potasiu necesar pentru neutralizarea unui gram de ulei. *Cifra de saponificare*, exprimată de asemenea în miligrame hidroxid de potasiu consumaţi la saponificarea unui gram de ulei indică prezenţa «sterilor şi lactonelor în ulei. Prin oxidare valoarea ei creşte.

Eficacitatea aditivilor anticorosivi cu fosfor

Aditivi	*Viteza de coroziune*, g/z
Ulei neaditivat	35,2
Ulei aditivat cu 0,5%:	
— Tionaftol	1,9
— Tritioformaldehidă	5,7
—	8,

(tionaftol, tiocrezol, sulfuri aleii îl fenolice), compuşi organici cu fosfor (tributil –, trifenil –, sau tricrezil fosfaţi), compuşi organometalici (dialebil seleniuri, săruri metalice de dialebil ditiofosfat) şi compuşi organici care conţin azot. (derivaţi ai aminelor aromatice, derivaţi de fenotiazina).

Acţiunea aditivilor anticorozivi poate fi studiată în tabelul 5.8 în cazul aditivării unui ulei puternic agresiv cu 0,5% compuşi cu fosfor.

5.3.4. Proprietăţi tensioactive

Ungerea, spumarea şi emulsionarea uleiurilor minerale, mecanismul aditivării uleiurilor cu detergenţi pot fi explicate luând în considerare *fenomenele superficiale*. *Tensiunea interfacială* defineşte totalitatea forţelor interne care acţionează la contactul dintre două componente în faze lichid-lichid sau lichid-solid, care tind să micşoreze suprafaţa de contact. *Tensiunea superficială* defineşte forţele care apar la contactul a două componente în faze lichid-gaz (sau vapori).

Tensiunea superficială a uleiului mineral în contact cu aerul sau cu vaporii săi depinde de compoziţia şi de masa moleculară a uleiului. Ea scade în ordinea: hidrocarburi aromatice, naftenice, parafinice.

Tensiunea interfacială a uleiurilor minerale depinde de structura chimică a uleiului şi de prezenţa substanţelor tensioactive care conţin grupe polare puternice, care se orientează la suprafaţa de contact.

În uleiul oxidat există substanţe organice cu grupe polare, care pot determina formarea de spume şi emulsii.

Spumarea are loc datorită concentrării grupelor polare din impurităţile tensioactive din ulei spre interfaţa ulei-aer, ceea ce micşorează tensiunea superficială. Restul hidrocarbonat din molecula tensioactiva rămâne în ulei. Particulele sferice care formează spuma apar în general la degazarea prin încălzire a aerului dizolvat în ulei. În cazul uleiurilor fluide stabilitatea spumelor este în

general mică.

Spumarea uleiurilor care conduce la o *ungere insuficientă* a suprafeţelor metalice în mişcare, poate fi evitată cu ajutorul aditivilor antispumanţi.

Aceştia micşorează tensiunea superficială la contactul ulei-aer determinând aglomerarea bulelor de aer şi spargerea lor.

Fenomenele interfaciale la contactul ulei-solid intervin în procesul de ungere şi în acţiunea *aditivilor detergenţi*. Noţiunea de detergent defineşte substanţele tensioactive care acţionează asupra produselor insolubile în ulei menţinându-le în suspensie fină şi împiedicând astfel depunerea lor.

Mecanismul de acţiune al detergenţilor este prezentat în figura

5.5. Grupele polare din detergent se orientează spre interfaţa uleiimpuritate solidă, iar restul hidrocarbonat format din catene lungi rămâne în ulei. În acest fel depunerile solide sunt încorporate în particulele coloidale de asociaţie formate, numite micele.

Din punct de vedere al compoziţiei chimice detergenţii se împart în două categorii:

— *Compuşi organometalici* (de calciu, bariu, magneziu, aluminiu) *care conţin o grupă polară* (-COOH – OH – S03H – SH) şi un rest hidrocarbonat solubil în ulei, ca de exemplu:

OCaOH O-Ba – O

[Ar-COOC. H. „Mi, Mi.

Oclil salicilat bazic de calciu Sulfuri de octil fenolat de bariu

— *Compuşi macromoleculari liniari care conţin grupe polare*, ca de exemplu copolimerul:

CH.

— H_2C-C) «(-CH_2 – C).

I I

COOC12$H_2$5 COO-C_2H4-N (CH3) 2 Poli (metacrilat de lauril-dimetil amino-metacrilat de etil).

2.3.5. Caracteristici fizico-chimice generale

Caracterizarea chimică a uleiurilor minerale se realizează prim *dozare pe clase de hidrocarburi* (parafinice, naftenice, aromatice) *şi pe grupe structurale* care permit aprecierea proporţiei de atomi de

carbon, din ciclurile aromatice şi naftenice. Se mai determină *conţinutul de oxigen*, *azot*, *sulf*.

Proporţia de hidrocarburi din ulei modifică raportul carbon/hidrogen şi imprimă o anumită variaţie densităţii, temperaturii de fierbere, indicelui de refracţie şi altor caracteristici fizico-chimice.

Densitatea uleiurilor minerale depinde de conţinutul de hidrogen, (tabelul 5.9). [în funcţie de tipul, predominant de hidrocarbură, densitatea scade în ordinea: uleiuri aromatice, naftenice, parafinice.

Numeroşi parametri fizico-chimici ai uleiului mineral pot fi corelaţi cu densitatea. Astfel *proprietăţile termice ale uleiurilor*, *căldura specifică ca şi conductibilitatea termică* X la temperatura *t* exprimată în °C se pot determina cu următoarele formule empirice, atunci când se cunoaşte densitatea relativă *d*, măsurată la temperatura de 15, 56°C:

$e = -(0{,}4024\text{-}0{,}000811), d$

$0{,}0002804$

Punctul de inflamabilitate al uleiurilor depinde de asemenea de compoziţia chimică.

Punctul de inflamabilitate reprezintă temperatura la care uleiul încălzit în condiţii standardizate emite o cantitate de vapori care se aprinde pentru prima dată la apropierea unei flăcări. Valoarea lui depinde de conţinutul de fracţiuni uşoare din ulei. La aceeaşi vâscozitate şi la un grad de fracţionare asemănător, punctul de inflamabilitate al uleiurilor parafinice este superior uleiurilor aromatice.

Proprietăţile optice ale uleiurilor: *culoarea şi fluorescenta* nu sunt determinate de hidrocarburile componente. Culoarea uleiului care variază de la galben verzui la roşu brun este datorată compuşilor cu oxigen şi sulf. *Culoarea* reprezintă astfel un indiciu asupra gradului de rafinare al uleiului.

Fluorescenţa uleiului este în mare măsură atribuită compuşilor cu sulf şi unor răşini. Spectrele de fluorescentă nu au permis diferenţierea netă a uleiurilor după tipul predominant de

hidrocarburi.

Indicele de refracţie şi refraetivitatea uleiurilor sunt caracteristice optice care depind de compoziţia uleiului şi permit identificarea şi caracterizarea lui. Indicele de refracţie se determină de obicei folosind lumina monocromatică (D din banda galbenă). Eefractivitatea este definita de relaţia:

Rf = *n*%–, (5.27)

În care *nf* este indicele de refracţie la 20°C, iar *d* – densitatea relativă la aceeaşi temperatură. Valoarea refractivităţii este constantă pentru hidrocarburile din aceeaşi clasă (tabelul 5.10). Hidrocarburile aromatice au valori maxime pentru refractivitate, iar hidrocarburile naftenice, valori minime.

TABELUL 5.10

Valoarea refractivităţii hidrocarburilor

Tip de hidrocarburi	*Refracii vitalc*, R
Parafine	1, 0461
Naftene	1, 0400
Aromatice	1, 0627
Olefine	1, 0521

5.4. Uleiuri sintetice

Perfecţionarea continuă a diferitelor mecanisme şi transmisii, puternic solicitate (viteză şi sarcini mari, temperaturi înalte şi joase, vid înaintat, acţiunea radiaţiilor) au impus crearea prin sinteză a unor noi tipuri de lubrifianţi cu proprietăţi superioare uleiurilor minerale în etapa actuală datorită costului ridicat, folosirea lor este justificată pentru anumite tipuri de motoare şi mecanisme fine cu durata mare de funcţionare în regim special.

Din punct de vedere *structural*, lubrifianţii lichizi sintetici se clasifică în *compuşi organici* (esteri, disiloxani, hidrocarburi fluorurate şi clor-fluorurate) şi în *polimeri liniari cu catene flexibile* şi

mase moleculare de ordinul I03-I04 (tabelul 5.11).

Denumire	*Structură chimică*
Dioctilftalat	l-Jl-COO C8H17
Polietllenoxid	— HSC-CHi-o) a
Polifeniltioeter	— C. IV-S)".
Perfluorheptan	F F F F F F F 1 1 1 1 1 1 1 F-C-C-C-C-C-C-C-F i fi îi îi 1 1 1 1 1 1 1 F F F F F F F CI F
Policlortrifluoretilenă	(– C-C)". 1 1 F F
Tetraalchilsilan	$CiaH_25$ S (GgHu) j Ri
Polisiloxani:	— Şi-o) B R/Şi>2 1 Ra
— Polidimetilsiloxan	Rx = R_2 = CH3
— Polimetilfenilsiloxan	Ri = CHI, R_2 = G6H5
— Polimetiltrifluorpropilsiloxan	RCH; R_2 = C_3H_4F3

TABELUL 5.11

Uleiurile esterice prezintă calităţi lubrifiante şi de curgere bune. Diesterii obţinuţi din alcooli alifatici cu catene lungi şi din acizi dicarboxilici au temperaturi de congelare joase şi o bună dependenţă vâscozitate-temperatură, favorabilă ungerii în regim de temperaturi joase şi înalte (tabelul 5.12). Se evidenţiază dietilpropil azelatul cu

TABELUL 5.12

Dependenţa vâscozitate-temperatură şi temperaturile de congelare ale unor uleiuri esterice comparativ cu uleiurile minerale de calitate

Ulei	*Masa moleculară*	*Vâscozitate în cât la temperaturile*: 99,8°C	— 40°C	*Temperatura de congelare*, °C
Mineral		2,53	2600	—55
Di-2-etilhexilglutarat	356,5	2,17	715	—62
Di-2-etilhexiladipat	370,6	2,38	807	—67
Di-2-etilheixilsebacat	426,7	3,32	1410	—55
Dietilftalat	222,2	1,73		—33
Trietilenglicoldi-2-etilhexanoat	402,5	2,41	1890	—52
Deca metil englicol-di-2-e hexanoat	Iii 426,6	3,26	1850	—62

temperatura de congelare de – 77°C şi vâscozitatea de 429 cât la temperatura de – 40°C. Indicii de vâscozitate ai diesterilor variază între 140 – 190, iar temperatura de inflamabilitate este de 205 – 235°C. Rezistenţa la oxidare termică este în general mică. Acest inconvenient a fost înlăturat la uleiurile obţinute prin esterificarea alcoolilor polihidroxiliei (trimetilolpropan, penfcaeritritol) cu acizii graşi monocarboxilici care conţin 5 – 10 atomi de carbon în moleculă.

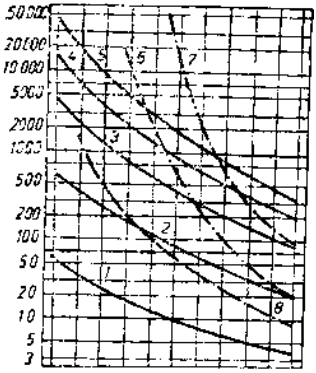
Uleiurile hidrocarbonate fluorurate şi doi fluorurate ca de exemplu perfluorheptanul şi policlortrifluoretilena au proprietăţi

lubrifiante foarte bune. Temperatura lor de congelare este joasa şi atinge pentru unele produse – 70°C. Stabilitatea lor termooxidativa şi termică este foarte bună. Un dezavantaj al uleiurilor fluorurate reprezintă variaţia mare a vâscozităţii cu temperatura.

Uleiurile polialchilenoxidice se caracterizează prin indici de vâscozitate mari, care pentru unele produse ating 180 °C şi prin temperaturi de congelare până la – 65°C. Ele prezintă o rezistenţă foarte bună la formarea lacurilor.

Uleiurile siliconice sunt polisiloxani, cu raportul dintre numărul total de radicali organici fixaţi pe atomul de siliciu şi numărul total al atomilor de siliciu din macromoleculă R/Şi mai mare decât doi. Uleiurile siliconice formează o gamă foarte largă care cuprinde în majoritate uleiuri polimetilsiloxanice, metilfenilsiloxanice şi diferite tipuri de polisiloxani cu substituenţi cloruraţi la grupa fenilică. O particularitate a polidimetilsiloxanilor liniari reprezintă existenţa lor în stare lichida, într-un interval foarte mare de valori pentru masele moleculare, care se întinde până la 5-I05, mărimi la care ceilalţi polimeri sunt solizi. În mod corespunzător vâscozitatea lor variază în funcţie de masa moleculară de la

0,65 la aproximativ 10 e cât. Această lărgime neobişnuită a domeniului de existenţă lichid nu se regăseşte în aceeaşi proporţie la alte uleiuri siliconice.



Uleiurile siliconice se caracterizează printr-o dependenţă vâscozitate-temperatură redusă comparativ cu uleiurile minerale

sau cu celelalte tipuri de ulei sintetic (fig. 5.6). Această comportare este mult mai accentuată la uleiurile polimetilsiloxanice. Prin înlocuirea grupelor metilice cu alte grupe, dependenţa de vâscozitate creşte.

Temperatura maxima de utilizare a uleiurilor polimetilsiliconice este de 250°C, iar în vid sau în atmosfera inertă este de 300°C. Rezistenţa termică a uleiurilor polifenilsiliconice este şi mai mare. Astfel în gaz inert ele pot fi utilizate până la 400°C. Temperatura de congelare a uleiurilor siliconice este foarte joasă, atingând pentru unele produse – 80°C.

Capacitatea de ungere a uleiurilor siliconice este satisfăcătoare şi depinde de compoziţia lor chimică şi de natura suprafeţelor metalice. Cele mai bune onctuozităţi pentru uleiurile metil siliconice se realizează la ungerea suprafeţelor de oţel în contact cu bronz, crom, zinc, cadmiu. Proprietăţile lubrifiante ale uleiurilor siliconice sunt ameliorate prin aditivare cu clorfenilmetilsilani şi hidrocarburi alifatice clorurate.

ANEXA 1

Unităţiale sistemului internaţional şi unităţi tolerate

M arimea	*Simbol. Unitate folosit „j în lucrare i*		*Unitate Valoarea unităţii tolerată* 1 *tolerate în unităţi* şi i	
Cantitatea de căldură	*Q*	*J*	cal	4, 1868 J
Cantitatea de substanţă, exprimată niasic	*m*	kg		
Cantitatea de substanţă, exprimată molar	*n*	m ol		
Capacitate a calorică	*C*	J/ K	cal/ °C	4, 1868 J/°C
Densitatea (masă volumică)	*d*	kg /m^3	kg/ l	I03 kg/m^3

Energia internă	*U*	J	cal	4, 1868 J
Entalpia	*II*	J	cal	4, 1868 J
Entropia	*S*	kJ /K	cal/ °C	4, 1868 J/°C
Lucrul mecanic	*w*	J	cal	4, 1868 J
Presiunea	*p*	N/ m^2	bar at \ kgf/cma / mm Hg	105N/m^2 9, 80665.104N/m^2 133322 N/mă
Temperatura termodinamică	*T*	K		
Temperatura în scara Celsius	*t*		°C	
Volum	*V*	m^3	1	103 m3

ANEXA 2

Electronegativitatea elementelor chimice

H
2, 1

Li 1, O	Be 1, 5	B 2, O	C 2, 5	N 3, O	O 3, 5	F 4, O
Na 0,9	Mg 1, 2	Al 1, 5	Şi 1, 8	P 2, 1	S 2, 5	CI 3, O
K 0,8	Ca 1, O	Se 1, 3 *	Ce 1, 8	As 2, O	Se 2, 4	Br 2, 8
Rb 0,8	Sr 1, O	Y 1, 2	În 1, 8	Zb 1, 9	Te 2, 1	I 2, 5

Cs	Ba	La-Lu	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1, O-1, 2	1, 9	1, 9	2. O	2, 2
Fr	Ra	Ac				
0,7	0,9	1, 1				

ANEXA 3

Stabilitatea chimică a materialelor metalice

Denumire	I *Alc alii*	HC L	hn o3	*Soluţii de industriale*		*Gaze săruri*
Oţel carbon	*Rx*	*N*	*R*	*N*	*L*	*N*
Oţel inoxidabil Cr-Ni	*R*	*L*	*R*	*L*	*R*	*R*
Fontă silicioasă	*N*	*L*	*R*	*R*	*R*	R_2
Fontă cu nichel	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*	*R**
Alu miniu	*N*	*N*	*L*	*N*	*L*	*R*
Cupru	*R*	*N*	*N*	*R*	*L**	*L*
Nichel	*R*	*L*	*N*	*L*	*R*	*R**
Plumb	*N*	*L*	*L*	*R*	*L*	*R*
Tantal	R_5	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
Zinc	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	

R – rezistă bine; *L* – rezistenţă medie; iv – nu rezistă.

1 – cu excepţia celor concentraţi; 2 – cu excepţia HC1, SO_2;

3 – cu excepţia SO_2, H_2S; 4 – în absenţa aerului; *5* – cu excepţia hidroxizilor alcalini la fierbere

ANEXA 4

Rezistenţa chimica *a polimerilor, la 20°C*

	HNO.	HCL	H_2SE	I

Polimer	10 %	*O a* o CJ	10 %	co nc.	10 %	50 %	98 %
Copolimer ABS	*R*	*N*	*R*	*L*	*R*	*R*	*N*
Poliacetali	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*
Poliamida : 6	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*
6.6	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*
Policlorură de vinii	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*L*
Poliesteri	*R*	*N*	*R*	*L*	*R*	*L*	*N*
Polieter clorurat	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
Polietilenă de densitate mică	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*	*R*	*L*
Polimetacrilat de metil	*R*	*N*	*R*	*R*	*R*	*R*	*N*
Polipropilenă	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
Polistiren	*L*	*N*	*R*	*L*	*R*	*L*	*N*
Politetrafluoretilenă	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
Răşină epoxidică	*R*	*N*	*R*	*R*	*R*	*R*	*N*
Răşină fenolformaldehidică	*R*	*N*	*R*	*N*	*L*	*L*	*N*
Răşină siliconică	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*	*R*	*N*

R – rezistent; *L* – rezistenţă satisfăcătoare; *N* – nerezistent.

ANEXA 5 *Rezistența chimica a elastomeri lor*

Agent coroziv	*Temp.* °C	*Cauciuc*			
		natural	*butadienacrilonitrilic*	*butadienstirenic*	*butilic*
Acetaldehidă	20	*L*	*N*	*N*	*R*
Acetonă	20	*L*	*N*	*R*	*R*
Acid acetic glacial	20	*R*	*L*	*L*	*R*
Acid clorhidric	20	*L*	*N*	*L*	*R*
Acid clorhidric	70	*L*	*N*	*N*	*L*
Acid cromic	20	*N*	*N*	*N*	*L*
Acid fluorhidric 65 %	20	*R*	*L*	*L*	*R*
Acid azotic 25%	20	*N*	*N*	*N*	*L*
Acid azotic 8 %	40	*L*	*L*	*L*	*R*
Acid sulfuric 10%	20	*R*	*R*	*R*	*R*
	95	*R*	*R*	*R*	*R*
Acid sulfuric 98%	40	*N*	*N*	*N*	*R*
Alcool etilic	20	*R*	*R*	*R*	*R*
Amoniac gazos uscat	20 – 80	*L*	*L*	*L*	*L*
Clor gazos uscat	85	*R*	*L*	*L*	*L*
Clor umed	20	*L*	*L*	*L*	*L*
Apa oxigenată	20	*N*	*N*	*N*	*N*
Apa de conductă	40	*L*	*R*	*L*	*N*
Gaze naturale	20	*L*	*R*	*L*	*N*
Hidrogen gazos	20	*L*	*R*	*L*	*R*
Hidrogen sulfurat:					
gaz uscat	20	*L*	*L*	*L*	*R*
gaz umed	20	*L*	*L*	*L*	*R*
Solvent pentru lacuri	20	*N*	*N*	*N*	*L*

Benzen	20	*N*	*N*	*N*	*L*

AT – nerezistent; *L* – rezistenţă limitată; *R* – rezistent.

ANEXA 6

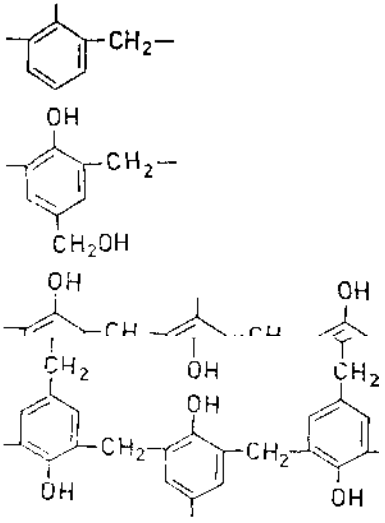
Polimeri şi elastomeri folosiţi în construcţia de *utilaj chimic*

Material!	*Structura chimică a verigii elementare*
	2
Copolimer acrilonitril-buta-i	— CH_2-CH – CH_2 – CH – CH – ABS:CH_2-CHO – CH –
dienă-stiren	1”.
	CN C6 Hfr
Copolimer butadienă-acrilonitril	— CHa-CH «CH-CH_2-CH_2-CH
	1
	CN
Copolimer butadienă-stiren	— Ch2-ch = ch-ch2-ch2-ch
	C6H5
Poliacetat de vinii	— H_2 c-ch
	1
	ococh3
Poliacid acrilic	— H_2 c-ch
	cooh
Polialcool vinilic	— H_2 c-ch
	t
	OH
Poliacrilamida	— CHa-CH
	1
	conh2
Poliacrilonitril	— H_2 c-ch
	I
	CN

Polician acrilat de metil	CN 1 — H_2C-C 1 ! cooch3
Polimetacrilat de metil	ch3 j — H_2 c-o 1 COOCH3

Poliamida 6: policaprolactama	— NH – (CH_2) 5-CO
6, 6: polihexametilenadipamidă	— NH – (CH_2) 8-NH-CO – (CH_2) 4-CO
11: poliundecamidă	— NH – (CHA) 10-CO
Metiloapoliamidu	— HN – (CH_2)" – N-OG – (CHO) m-C0 – 1
	czh
Polibutadienă	— Hal-CH = CH-CH_2 ch3
Policarbonaţi	1 — O-o-G p-O-C0 gh3
Policloropren	— CH – C – CH-CH_2 – 1 CI
Policlortiră de vinii	— H8C-CHI CI CI

Policlorură de viniliden	j — H_2C – C – 1 CI CH.
Poliepoxizi	— \ 1 / V — O-/ Ve-i /o-ch2 – ch-ch 2 – ch3 oh
Poliesteri: — Saturaţi: polietilentereftalat — Nesaturaţi: polietilenmaleat	— Oc-\-co-o – (ch2) 2-o — OC-IIC = CII-C0-O – (CH_2) 2-O-CHall
Polieterclorurat	— O-gh2-c-ch2 ! CH_2C1



ch2

Polimeri fluoruraţi:

— Tetrafluorelilenă (teflon)

— Polifluorura de viniliden
Poliizobutilenă
Poliizopren
Poli a-metil stiren
— F_2C-CF2
— H_2C-cf2
ch3
I
— H_2 c-cch.
— H_2C-C = CH-CH_2
I
CH.
CH.
I
— H_2 c-ccbh6

	ch3
Poli pro pilenă	1 — H_2 c-ch ch3
Polisiliconi: polidimelilsiloxan	1 — Şi – 0 – 1 CII3 ch3
poli metilfenilsiloxan	1 — Şi – 0 – C.H.
polimetiltrifluorpr o pilsiloxan	ch3 1 — Şi – 0 – CH. CH_2

	1 C1 3 ch3
polimeulcianopro pilsiloxan	1 — Şi-o ch2 ch2 j CHG CN
Polistiren	— CHa-CH C.H*
Poliuretani	— 0 – (CH_2) 1-O-C0-NH – (CH_2) 6-NH-C0
Polivinilamina	— H_2 c-ch 1 nh2

ANEXA 7

Terminologie adoptată în domeniul compuşilor macromoleculari

ACOPERIRE

AMESTEC DE FORMARE (*compound, compoziţie*)

COMPOZIŢII ADEZIVE (*clei*)

ELAS TOMERI

MATERIAL PLASTIC

MATERIAL PLASTIC ARMA T

MATERIAL PLASTIC STRA TIFICAT

ORGANOSOL

PLASTISOL

PRELUCRARE (*formare*) *CALANDRE*

COMPRESIUNE

EXPANDARE

EXTRUDERE

aplicarea unui strat subţire de material sub formă lichidă sau pulbere pe un obiect finit, în scop protector şi de finisare decorativă, amestecul de polimer şi material auxiliar pregătit pentru prelucrare.

materiale nemetalice sub formă de soluţii: sau pastă cu care se pot obţine asamblări de piese prin adeziune şi coeziune la substrat, compuşi macromoleculari asemănători cauciucului natural care se deformează reversibil suferind alungiri foarte mari chiar sub acţiunea forţelor mici.

termen general adoptat pentru materiale introduse în polimer în scopul modificării proprietăţilor – şi comportării la îmbătrânire (materiale de umplutură, plastifiant, colorant „lubrifiant, stabilizatori).

materialul care în formă finită conţine compusul macromolecular şi materialele de umplutură.

materiale plastice care conţin înglobate fibre sau ţesături din diferite materiale (sticlă, azbest, fibre carbon etc.) care le conferă rezistenţă mecanică superioară.

materiale plastice formate prin suprapunere de straturi de material (lemn, hârtie, azbest etc.) impregnate cu răşini sintetice, dispersie de polimer în plastifiant care conţine şi solvenţi uşor volatili, care reduc vâscozitatea amestecului.

dispersie de polimer fin divizat în plastifiantcare prin încălzire se transformă în gel. transformarea amestecului de formare în piese finite sau semifinite prin diferite metode… proces continuu de formare a foliilor de polimer cu ajutorul calandrului. proces de formare prin comprimarea materialului în matriţe (forme) încălzite.

proces de formare a polimerilor cu structură celulară prin introducerea agenţilor de spumare în amestec.

proces de formare a ţevilor şi pieselor goale în interior prin trecerea continuă a amestecului de formare prin şnecul încălzit al extruderului.

proces deformare prin traversarea unui volum dozat de amestec de formare printr-o duză, sub presiune şi temperatură,

într-o formă relativ rece.

proces de formare prin turnarea polimerului lichid într-o matriţă unde se solidifică la cald sau la rece.

legarea catenelor polimerului prin legături de valenţă primară, cu formare de structuri spaţiale.

material anorganic sau organic, care nu se topeşte la temperatura de prelucrare şi se încorporează în polimer, pentru îmbunătăţirea proprietăţilor fizico-mecanice a produsului finit şi reducerea costurilor.

BIBLIOGRAFIE

1. A t a n-a's i u, I.A. – *Manual de electrochimie generală*. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963.

2. A n t r o p o v, L. Teoretical Electrocheinistry, Mir Publishers, Moscow, 1972.

3. Andonianţ, Gh., Bay, E., Gherman, C.

— *Protejarea materialelor metalice prin oxidare şi fosfalare*. Editura tehnică, Bucureşti, 1976.

4. Banta, M, p Cornea, I., Mateescu, M. – *Adezivi sintetici moderni*. Editura tehnică, Bucureşti, 1967.

5. Blaga, A., R o b u, G.

— *Chimia şi tehnologia polimerilor pentru pelicule*. Edi tura tehnică, Bucureşti, 1977.

6. Bockris, J. O'M., R e d d y, A.K.N. – *Modern Electrochemistry*. *vol. 2*, M.T.S.

MacDonald, London, 1970.

7. C a dar i u, I.

— *Chimie fizică*. *Stările de agregare şi termodinamica chimică*. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.

8. Constantinescu, M., Badea, T.

— *Coroziune şi protecţie anticoroziuă*.

Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1978.

9. Constantinescu, M. – *Tehnologia cromării pieselor metalice*, Editura tehnică.

Bucureşti, 1977.

EO. Daniels, F. Alberty, R.A. – Physical chemistry, John Wiley

and Sons, New York, 1962.

11. Drinberg, A. Ia., Snedze, A.A., Tihomirov, A.V. – *Tehnolo gia peliculelor de lacuri şi vopsele*. Editura tehnică, Bucureşti, 1955.

12. Dri tnuş, I.

— Rev. de Coroziune 1 (1), 1971.

13. Erdey-Gruz, T i b o r – *Kinetics of FAcetrode Processes*. Akademiai Kiado.

Budapest, 1972.

14. Fascko, Gh.

— *Teoria proceselor de coroziune şi a metodelor de proiecţie contra coroziunii*. Centrul de Documentare a Ind. Petrol Chimie, Bucureşti, 1965.

15. F e 1 d în a n, 1).

— *Tehnologia compuşilor macromoleculari*. Editura tehnică. Bucureşti, 1974.

16. Gravăţ, I., Costescu, D. – *Produşi macromoleculari*. Editura tehnică.

Bucureşti, 1951.

17. Ghircoiaş, Tr. – Revista de Coroziune 1 (1), 1971.

18. Goldenberg, N., Has, T.

— *Policloniră de vinii*. Editura tehnică. Bucureşti.

1972.

19. Goldenberg, N., Diaconu, IButucea, V Do brescu, V. – *Poliolefine*. Editura tehnică, Bucureşti, 1976.

20. Hagymaş, Gh. f Firoiu, C., Rado vi ci, O.

— *Coroziunea şi protecţia metalelor*. Editura tehnică, Bucureşti, 1963.

21. Horun, S. – *Memorator de materiale plastice şi auxiliare*. Editura tehnică. Bucureşti, 1973.

22. Horun, S. – *Aplicaţiile materialelor plastice*. Editura tehnică, Bucureşti, 1975.

23. Horun, S. – *Aditivi pentru prelucrarea polimerilor*. Editura tehnică, Bucureşti.

1978.

24.

I vă şea nu, S. – *Coroziunea şi protecţia anticorosivă*. Litografia I.P. Iaşi, 1975.

25. J n 1 g, A. – *Chimia cuantică*. Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1971.

26. Kireev, V. – *Chimie fizică*. Editura tehnică, Bucureşti, 1962.

27. Klinov, I.K.

— *Coroziunea aparaturii chimice şi materiale anticorosive*. Edi tura tehnică, Bucureşti, 1957.

28. Literat, L.

— *Chimie generală*. Editura didactica şi pedagogfca. Bucureşti, 1975.

29. Lucrările seminarului de acoperiri refractare 26 – 28 mai 1964, Ed. Nauka, Lenin grad, 1965.

30. Lupuţiu, I., Duţu N. – *Politetrafluoretilena şi folosirea ei în industrie*. Edi tura tehnică, Bucureşti, 1977.

31. XXX – Metal Finishing Gujdbook Directory for 1976 Metal and Plastics publication Inc.

32. Mi h a 1 e u, N. – *Materiale plastice armate*. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1973.

33. Mellan, J.

— *Corrosion Resistant Materials Uandbook Noyes Data Corporation*.

New Jersey S.U.A., 1976.

34. Marinescu, D., Negruş, E.

— *Combustibili, lubrifianţi şi materiale speciale pentru automobile*. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977.

35. Nenițescu, C.D. – *Chimie generală*. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.

36. Necrasov, B.V. – *Curs de chimie generală*. Editura tehnică, Bucureşti, 1955.

37. Niac, G.

— *Chimie fizică*, vol. 3, Editura tehnică, Bucureşti, 1970.

38. Noll, \V. – *Chimia şi tehnologia siliconilor*. Editura tehnică, Bucureşti, 1969.

39. O p rean, L., Strat, L., Maltezeanu, G. – *îndreptar*

galvanostegic.
Editura tehnică, Bucureşti, 1969.
40. Oniciu, L.
— *Chimie fizică*. *Electrochimie*. Editura didactică şi pedagogică.
Bucureşti, 1977.
41. Poliakov, K.A. – *Materiale nemetalice rezistente la agenţi chimici*. Editura tehnică, Bucureşti, 1955.
42. Pauli nu, L.
— *Chimie generală*. Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1972.
43. Pannetiev, G., Souchay, P. – *Chimie generale*. *Cin*étique *chimique*.
Ed. & Masson Cie, Paris, 1964.
44. P a p o k, K.K., Semenido, E.G.
— *Motornie i reactivnie masla i jideosti*, Ed. Himia, Moscova, 1963.
45. Rădoi, 1., Nemeş, M., Radovan, C.
— *Electrochimie*. Editura Facla.
Timişoara, 1974.
46. Radovici, O.
— *Proiecţia anticorozivă în industria petrolului şi chimiei*. Centrul de Documentare al Ministerului Industriei Chimice, 1965.
47. Rădulescu, G.A. – *Fabricarea uleiurilor lubrifiante*. Editura tehnică, Bucureşti, 1967.
48. Rădulescu, G.A. – *Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti*. Editura Academiei
R.S.R., Bucureşti, 1974.
49. Steopoe, *A.G*.
— *Materiale de construcţie*. Editura tehnică, Bucureşti, 1964.
50. Timaru, E., Dumitrescu, I. – *îndrumar practic pentru protecţia anti corozivă*. Editura tehnică, Bucureşti, 1966.
51. Tomescu, M. *Chimie şi coroziune*, Litografia I.P.B., 1978.
52. Vil cu, R.
— *Termodinamica chimică*. Editura tehnică, Bucureşti, 1975.
53. Volintiru, T., Ivan, Gh.
— *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor*.

Editura tehnică, Bucureşti, 1974.